

Tesis de Posgrado

Estudio sobre la electrólisis del ácido 2,6 dihidro-o-ftálico : tentativa de obtención de un hidrocarburo isobencénico

Rodríguez Pasques, Rafael H.

1950

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Rodríguez Pasques, Rafael H.. (1950). Estudio sobre la electrólisis del ácido 2,6 dihidro-o-ftálico : tentativa de obtención de un hidrocarburo isobencénico. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0615_RodriguezPasques.pdf

Cita tipo Chicago:

Rodríguez Pasques, Rafael H.. "Estudio sobre la electrólisis del ácido 2,6 dihidro-o-ftálico : tentativa de obtención de un hidrocarburo isobencénico". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1950.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0615_RodriguezPasques.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

AÑO DEL LIBERTADOR GENERAL SAN MARTIN
MINISTERIO DE EDUCACION
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES-
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FISICAS Y NATURALES.-
ESCUELA DE QUIMICA

T

TESIS PRESENTADA PARA OPTAR AL TITULO
DE DOCTOR EN QUIMICA POR

RAFAEL H. RODRIGUEZ PASQUES

Tesis: 615

A ñ o

1 9 5 0

ESTUDIO SOBRE LA ELECTROLISIS

DEL

ACIDO $\Delta^{2.6}$ DIHIDRO-O-FTALICO.

(Tentativa de obtención de

un hidrocarburo (isobencénico)

Agradesco:

A los Profesores Doctores Enrique V. Zappi,
y Venancio Deulofeu por permitirme utilizar el Laboratorio de Química Orgánica para efectuar este trabajo; al Jefe del mismo, Dr. Emilio A. Calderón por las atenciones con que facilitó mi tarea y al Dr. Eduardo A. Pasquinelli por haberme sugerido el tema tratado.

A MIS PADRES

I N D I C E

	Pág.
1. Antecedentes. Propósitos	57
2. Sustancias de partida (propiedades; revisión de las técnicas preparativas; elección de la más corriente; identificación)	10
2.1 Introducción	"
2.2 Propiedades del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidro-o-ftálico	12
2.3 Preparación del " " " "	16
2.3.1. Método de Baeyer	16
2.3.2. Método de Astié	18
2.4 Identificación del ácido obtenido	20
3. Ensayos electrolíticos	23
3.1 Introducción	23
3.2 Aparato e instalación	27
3.3 Parte Práctica	30
3.3.1 Ensayos de orientación y examen de los productos volátiles	30
3.3.2 Examen del electrolito	37
3.3.2.1. Cualitativo	37
3.3.2.2. Cuantitativo	43
3.3.3. Marcha de la electrolisis en el transcurso del tiempo	47
3.3.4. Tentativa de agitar el electrolito; nuevos datos sobre la composición de la solución electrolizada	48

	Pág.
3.3.5. Influjo de la variación de condiciones	57
3.3.5.1. Influencia de i y de V	57
3.3.5.2. Infl. de la densidad de corriente	60
3.3.5.3 Infl. de la temperatura	62
3.3.5.4. Infl. de la concentración del electrolito	63
3.3.5.5. Infl. del pH	64
3.3.5.6. Electrólisis con diafragma	66
3.3.5.7. Infl. de los electrodos	68
3.3.5.8. Electrólisis en disolvente no acuoso	69
3.3.6. Cuadro general de datos numéricos	73
4. Interpretación de los resultados	73
5. Conclusiones	81
6. Bibliografía	83

1. ANTECEDENTES - PROPOSITOS.

El presente trabajo consiste en un estudio sobre la acción de la corriente eléctrica sobre el ácido Δ^2 -óxidihidro-orto-ftálico, y viene a agregarse a una serie de trabajos similares iniciada por el Dr. Eduardo A. Pasquinelli (1,2,3,4).

Los trabajos anteriores y el actual someten a prueba experimental una idea del Dr. Pasquinelli, desarrollada primero en su artículo "Benceno por síntesis de Kolbe" (1), y especialmente en otro interesante estudio teórico suyo (2), llamado "Sobre algunos isómeros del benceno y su posible obtención por electrólisis", en el cual encara desde el punto de vista termodinámico la posibilidad de existencia de isómeros cíclicos del benzol, y llega a conclusiones favorables a la misma. Así construye una tabla de diez y ocho posibles estructuras "isobencénicas" y aplicándoles los principios de la teoría del mesomerismo o resonancia electrónica (3) consigue seleccionar seis esquemas de probabilidad superior a los restantes.

Observando que este estudio adolece de la limitación de

estar fundamentado casi exclusivamente en la termodinámica, sin detenerse, por ejemplo, en dificultades de estabilidad nacidas de las tensiones internas de los ciclos "isobencénicos", parece probable que cualquier tentativa de obtener los "isobencenos" pueda al menos resultar en la práctica en la obtención del bencol por transposición de los mismos en el estable ciclo aromático.

Pasquelli discute distintos métodos posibles para intentar la obtención de este tipo de hidrocarburos y señala como presuntivamente muy apropiada la electrosíntesis de Kolbe, a partir de ácidos ciclo-olefínicos e hidroaromáticos polivalentes. El objetivo, en efecto, el isobenceno "I" (benceno propiamente dicho, en la serie de sus diez y ocho isómeros) por electrólisis de sal disódica del ácido $\Delta^{3,6}$ dihidro-o-ftálico trans, con muy buen rendimiento (1):



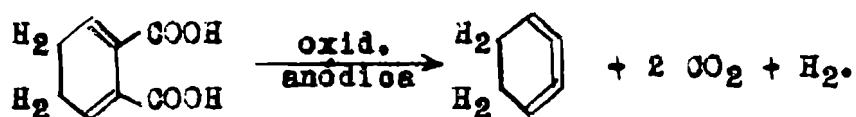
En sendas tesis doctorales, Aldo Griot y Rafael Matallón (2,3) estudiaron esta transformación y la análoga sufrida por el isómero cis del ácido nombrado.

Posteriormente, se esperaba que el ácido hexahidrometilítico, también de la serie hidroaromática, sometido a la oxidación anódica de Kolbe, diera igualmente benceno:



pero el resultado fué negativo (4).

Nuestro trabajo, realizado sobre el ácido $\Delta^{2,5}$ dihidro-*o*-ftálico, ó ciclohexadien(2,5)dicarbónico-1-2,6 (4,5)dihidro-*o*-ftálico, podría conducir por primera vez a uno de los isobencenos hipotéticos : el ciclohexatrieno-1-2-3 o al benceno por transposición del mismo, de acuerdo con la siguiente suposición:



Como se verá oportunamente, en este caso la hipótesis tampoco ha recibido confirmación experimental, dentro de las condiciones en que se trabajó, pero se han logrado interesantes observaciones sobre el comportamiento de este ácido cuando se lo electrolyza y sobre la transformación de Walker y Shukla que experimenta. (8).-

2. SUSTANCIA DE PARTIDA -

Propiedades; revisión de las técnicas preparativas,
elección de la más conveniente; identificación-

2.1 INTRODUCCION -

El ácido $\Delta^{2,6}$ dihidro-o-ftálico fué estudiado por primera vez, junto con sus isómeros y los distintos ácidos hidro-orto e hidrotereftálicos dentro del célebre gran conjunto de trabajos emprendido por Adolfo Baeyer y colaboradores para dilucidar el problema de la estructura del benceno(9). Ya anteriormente en 1867, Graebe y Born(10) pretendieron haberlo obtenido y reseñaron sus " propiedades", pero H. Astié, uno de los colaboradores de Baeyer, se muestra en desacuerdo con las conclusiones de aquellos, sosteniendo la opinión de que el " ácido " de Graebe y Born era en realidad una mezcla de ácidos di- y tetrahidroftálicos.

Baeyer preparó la sustancia que nos ocupa(11) por hidrogenación del ácido $\Delta^{3,5}$ dihidroftálico-trans, hirviéndolo con lejía de soda. Este último ácido, a su vez, era obtenido por reducción del ácido ftálico. Astié (12) reunió ambos procesos en uno solo hidrogenando el ácido ftálico en solución mantenida moderadamente alcalina.

Baeyer mismo declara (13) que el mejor método es el de Astié, si bien introduce leves modificaciones. Desde entonces hasta nuestros días, cada vez que la literatura química se ocupa del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico, notifica su preparación por el método de Astié. Por nuestra parte, hemos seguido dos caminos: 1) el método primitivo de Baeyer, y 2) el método de Astié, respetando las observaciones de Baeyer, lo que permitió confirmar la superioridad del segundo procedimiento respecto a cantidad y pureza del producto obtenido.

Las propiedades físicas y químicas del ácido que nos interesa están también expuestas principalmente en los trabajos de Baeyer y Astié. Años más tarde, en 1927, J. Van Alphen añade nuevas observaciones (14) sobre el comportamiento químico, y además pueden hallarse en la literatura observaciones experimentales aisladas. Durante el curso del presente trabajo se realizó un somero estudio orientador sobre la solubilidad del ácido en

diferentes disolventes, tema en que la literatura consultada se muestra deficiente.

2.2. PROPIEDADES DEL ACIDO $\Delta^{2,6}$ DIHIDRO-O-FTALICO

El ácido (4,5) de H-FT. se presenta en cristales pinacoidales incoloros, brillantes, clasificados según Muthmann y Ramsay (15) en el sistema triclínico. Funde a 215°C , por calentamiento rápido. Según Astié, una parte de ácido se disuelve en 208 partes de "agua fría" y en 16 de agua hirviente; datos posteriores precisan que una parte se disuelve en 506 de agua a 10° y en 322 a 25°C . Como estos últimos datos son de importancia práctica para purificarlo por recristalización, fueron verificados "grosso modo" en el transcurso del presente trabajo de tesis. Igualmente, con el objeto de ver si no existía otro disolvente más conveniente que el agua para aquel propósito, se ensayó la solubilidad en diversos líquidos, llegándose a las siguientes comprobaciones (la relativa acción disolvente se indica con los signos matemáticos $>$, \gg y \simeq):

A la temperatura ambiente: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{CHCl}_3 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \simeq \text{H}_2\text{O} \gg \text{C}_6\text{H}_6 > \text{ligrofna.}$

Al P. de ebullición respectivo: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3 \simeq \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{O} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \gg \text{C}_6\text{H}_6 > \text{ligrofna.}$

Ninguno de los líquidos ensayados podía reemplazar con ventaja al agua para la purificación.

El ácido $\Delta^{2,6}$ diH-FT., que es b**ásico**, posee las siguientes constantes de disociación(16,17)

$$k_1 \begin{cases} 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ a } 25^\circ \text{ C (Ostwald).} \\ 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ a } 25^\circ \text{ C (Smith).} \end{cases}$$
$$k_2 \begin{cases} 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ a } 100^\circ \text{ C (Smith).} \end{cases}$$

Como ácido es, pues, más fuerte que el acético ($k = 1,75 \cdot 10^{-5}$) y muy semejante al fórmico ($k = 1,76 \cdot 10^{-4}$), con lo cual queda dicho que ataca fácilmente a los carbonatos.

Sometido al reactivo de Baeyer, muestra claramente el carácter no saturado resultante de un sistema conjugado de dobles ligaduras, igualmente decolora el agua de bromo, aún en frío.

Es muy estable en presencia de HONa acuoso, lo que permite concentrarlo en solución alcalina sin que experimente alteraciones, pero en cambio se transpone en el isómero $\Delta^{2,4}$ si se calienta prolongadamente con HOK acuoso o alcohólico, aunque esta transposición no llega a ser cuantitativa.

La amalgama de sodio no lo reduce en frío sino muy lentamente. En caliente produce ácidos Δ^2 y Δ^4 tetrahidrotálico.

La oxidación del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico con permanganato de potasio produce ácidos oxálico y ftálico y no ácido succínico, como podría esperarse de su estructura. Baeyer explica esto por el comportamiento frente a otros oxidantes, por ejemplo, si se calienta con una solución alcalina de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ se forma ácido benzoico, y el bióxido hidratado de manganeso, recién preparado, con una suspensión sulfúrica del ácido produce también ácido benzoico, con desarrollo de CO_2 . Según esto, la oxidación comienza en los grupos metilénicos y el ataque de estos grupos simultáneamente con el de las dobles ligaduras impediría la formación del ácido succínico.

El ácido sulfúrico concentrado, frío, disuelve rápidamente el dihidroftálico, que puede ser reprecipitado volcando la solución sulfúrica en agua fría. En cambio, si se calienta la solución a 60° , es oxidado a ácido ftálico. Si la solución sulfúrica fría es mezclada con anhídrido acético, el ácido es a la vez oxidado y deshidratado a anhídrido ftálico.

El ácido nítrico absoluto igualmente disuelve el dihidroftálico y lo oxida (sin violencia ninguna) a ácido o anhídrido ftálico, según las condiciones. El mismo resultado se logra haciendo pasar NO_2 por una solución acética del ácido.

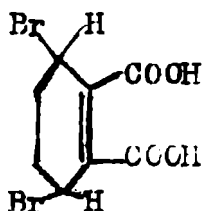
Al calentarlo con cloruro de acetilo se produce un interesante anhídrido, de P.F. = 83- 4° (Baeyer) u 82° (Abati y Vergari, 18), soluble en una solución de CO_3Na_2 con producción de color anaranjado; esta solución presenta la particularidad de decolorar el papel de tornasol, aunque el color azul desaparece después de un rato; este hecho atribuido por Baeyer a una reducción del colorante del tornasol, se observa mejor si se echan algunas gotas de solución de CO_3Na_2 y un granito del anhídrido en una tintura de tornasol fuertemente diluida con agua; el color azul desaparece al revolver, regenerándose, sin embargo, cuando todo está disuelto. El ácido $\Delta^{2,6}$ diH-FT. no presenta este raro comportamiento, ni en estado libre ni en solución alcalina, y por lo tanto hay que atribuirlo al anhídrido.-

Con las bases fuertes se obtienen generalmente los dihidrohalatos ácidos, siendo difícil la obtención de los neutros.

Calentado en tubo cerrado con ácido bromhídrico acuoso, el diH-FT adiciona dos moléculas de BrH , con formación del ácido 3-6-dibromotranshexahidroftálico: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_4$.

Abandonado en una atmósfera de vapores de bromo, y liberado del exceso de halógeno mediante SO_2 , se obtiene un derivado no saturado de fórmula $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}_4$ (P.F. = 187°C), cuya estructura demuestra una adición del Br_2 en las posiciones 3-6, lo cual pre-

senta cierto interés para nosotros, como se verá más adelante.



2.3 PREPARACION DEL ACIDO $\Delta^{2,6}$ DIHIDRO-O-FTALICO

2.3.1 El ácido necesario para efectuar este trabajo fué preparado primero siguiendo la técnica apuntada por A. Baeyer (11), consistente en obtener el isómero $\Delta^{3,5}$ dihidroftálico y transportarlo por ebullición con soda cáustica. La preparación transcurre del siguiente modo: una solución de 100 gr de anhídrido ftálico y 165 de acetato de sodio se trata en un vaso de precipitados enfriado exteriormente con hielo y agitando continuamente, con 200 gr de amalgama de sodio al 3 % (preparada según técnica de Gattermann) y al mismo tiempo con 30 ml de ácido acético al 50%, v/v.

La amalgama se descompone con vivo desprendimiento de H_2 . Consumido todo el sodio, lo que ocurre en unos diez minutos, se agregan las mismas cantidades de amalgama y ácido acético, y así sucesivamente hasta haber empleado unos 2000 gr. de amalgama y 300 ml del ácido. Se reconoce el final de la reacción cuando a-

gregando solución de acetato de plomo no se produce más precipitado de ftalato de plomo. La solución separada del mercurio remanente y tratada con 250 ml. de SO_4H_2 al 20 %, es abandonada por un rato; en estas condiciones cristaliza $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ en agujas brillantes y se elimina por filtración. Acidulando ahora nuevamente con 750 ml del mismo ácido al 20 %, precipita el ácido $\Delta^{3,5}$ transdihidro-o-ftálico, en agujitas de brillo sedoso. Este compuesto así obtenido fué purificado recrystalizándolo en agua caliente (una parte se disuelve en 610 de agua a 10° y en 16 de agua herviente). El producto obtenido, ligeramente amarillento, fué hervido a reflujo con 500 ml de HONa al 20 % durante 45-50 minutos, lo que produce un color rojizo obscuro. Una vez frío, se añadió exceso de SO_4H_2 al 20 %, se separó por filtración el ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico impuro precipitado, amarillento, y se lo lavó con agua bien fría.

La purificación requirió varias recrystalizaciones, con tratamiento previo de carbón animal. En efecto, una recrystalización simple, abandonando una noche, por ejemplo, el ácido disuelto en un mínimo de agua caliente, tenía por resultado la separación de un conglomerado cristalino compacto, de superficie pardusca, y el obscurecimiento de la solución madre. Finalmente, con empleo generoso de carbón decolorante (y el consiguiente fuerte descenso en el rendimiento) se obtuvo el ácido bien recrystaliza-

do.

2.3.2. Resultados mucho mejores, conforme al juicio de Baeyer, se consiguen con el método de Astié, ^{ve}lamente modificado por el mismo Baeyer. Por este camino, en dos operaciones sucesivas, fué obtenida la mayor parte del ácido dihidroftálico empleado en este trabajo. Ambas operaciones fueron efectuadas como se describe a continuación aunque las cantidades que se leerán no son las que se emplearon, sino las que indican Astié y Baeyer. En la práctica, naturalmente, se usaron cantidades proporcionales.-

En 420 gr de agua se disuelven 60 gr de anhídrido ftálico y 120 de carbonato de sodio " cristalizado" (✓); a la solución a temperatura ambiente, se añaden 250 gr de amalgama de sodio al 3 %. Si la reacción transcurre correctamente se desprende muy poco hidrógeno. Una vez que el sodio se ha consumido, lo que dura quizá medio día, se satura con anhídrido carbónico; luego se añaden nuevamente 250 gr de amalgama; se satura con CO₂ cuando se haya consumido, y se continúa así alternando hasta haber empleado unos 1200 gr de amalgama de sodio. La reacción, que lleva

(✓) La literatura respectiva es frecuente en expresiones ambiguas de esta naturaleza. En el caso particular señalado creemos interpretar la suponiendo que se refiere a la sal hidratada CO₃Na₂ · 10H₂O. Como esta sal, por ser eflorescente, suele tener men³s de 10 moléculas de agua y disponíamos de CO₃Na₂ anhidro de excelente calidad, empleamos este último en la proporción correspondiente.

varios días, puede acelerarse algo revolviendo bien. El final se reconoce, según prescribe Astié, como sigue: tres o cuatro gotas del líquido fuertemente alcalino se acidulan con SO_4H_2 diluido y extraen con unos 2 ml de éter; de esta solución etérea se toma 1 ml. , se evapora el éter, se disuelve el residuo en III o IV gotas de agua y se añade I gota de solución de acetato de plomo. Se separa un voluminoso precipitado blanco que se deja redisolverse totalmente agregando II gotas de ácido acético al 50% cuando ya no existe más ácido ftálico.

Cuando ha reaccionado todo el ácido ftálico se separa la solución fuertemente alcalina del mercurio, se le añade ácido clorhídrico hasta reacción ácida débil y después de algún reposo se filtra. El ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico se precipita mediante SO_4H_2 diluido y se filtra después de algunas horas, lavándolo a la trompa de vacío. El ácido así obtenido, según Astié, ocluye pequeñas mezclas con un ácido más fácilmente soluble, del cual se libera al recrystalizar en agua caliente.

La purificación por recrystalización es fácil y eficiente, obteniéndose ya en la primera operación lindos cristales brillantes, sin que se observe ennegrecimiento del agua madre.

2.4 IDENTIFICACION DEL ACIDO OBTENIDO

La sustancia preparada, que llamaremos X, fué sometida a las siguientes pruebas:

1) Determinación del peso equivalente: efectuada alcalimétricamente. 0.2361 gr de sustancia fueron neutralizados por 28.23 ml de HONa N/10 en solución hidro-alcohólica (indicador: fenolftaleína) Peso equivalente:

Calculado para $C_8H_8O_4$
84.07

Encontrado para X
83.65

2) Determinación del punto de fusión: el P.F. del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico es de $215^\circ C$, por calentamiento rápido. La sustancia X dió un P.F. promedio, en tales condiciones, de $214^\circ,3$.

3) Reconocimiento del carácter no saturado: se disolvió un poquito del ácido X en alcohol frío; se añadieron algunas gotas de solución de CO_3Na_2 y luego una gota de solución diluida de MnO_4K ; se observa decoloración instantánea del permanganato. Una solución acuoso-alcohólica de X, bien enfriada, decolora una porción considerable de agua de bromo. Frente a estos dos reactivos, por lo tanto, nuestro ácido se comporta como corresponde a la estructura no saturada del dihidroftálico.

4) Preparación del anhídrido del ácido X: 2 gr del ácido son suspendidos en 12 gr de cloruro de acetilo, se calienta a reflujo en baño maría hasta disolución total, y luego dos horas más. La solución se filtra y deja evaporar en cristizador plano, al vacío, sobre CO_3Na_2 y SO_4H_2 . Conforme a lo mencionado en la literatura para el anhídrido $\Delta^{2,6}$ dihidro-c-ftálico, se obtuvo un sólido incoloro, cristalizado en grandes tablas rómbicas. Se lo purificó disolviendo en cloroformo y dejando evaporar sobre parafina y Cl_2Ca . Los cristales, también de hábito rómbico, fundieron a 82°C (Maeyer: 83.4° ; Abuti y Vergari: 82°).

Este compuesto mostró además la notable conducta frente a la tintura de tornasol que caracteriza al anhídrido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico, ya descrita en otra parte (2.2).

5) Tratamiento con ácido sulfúrico concentrado: de acuerdo con lo observado por Van Alphen para el ácido diH-FT, la sustancia X se disuelve en ácido sulfúrico concentrado frío sin alterarse; volcando la solución en agua de hielo se obtiene un precipitado blanco, que una vez lavado y seco muestra nuevamente el P.F. original.

6) Tratamiento con bióxido hidratado de manganeso: al suspender el ácido X finamente dividido en ácido sulfúrico diluido y frío, añadiendo MnO_2 , n H_2O recientemente preparado (X) se

(X) Se precipita una solución manganosa con ClONa ; se filtra y lava el bióxido hidratado pardo con agua.

produce un paulatino desarrollo de gas (CO_2); por extracción con éter se aísla ácido benzoico (sublima en cristales aciculares brillantes, de P.F. = 122° ; oxidado con H_2O_2 e transforma en salicílico, que da con Fe^{+++} el característico color violeta).

Esta transformación de X es idéntica a la que se describe para el ácido $\Delta^{2,6}$ di H- F.T

En conclusión: aceptamos como probado que el ácido preparado es el $\Delta^{2,6}$ dihidro-o-ftálico.

3. ENSAYOS ELECTROLITICOS

3.1 INTRODUCCION

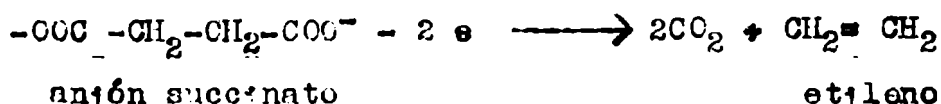
Como se anticipó al tratar los propósitos del presente estudio, el ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico fué sometido a diversos ensayos electrolíticos y se examinaron los productos resultantes con el fin de comprobar si este camino conduce a la obtención de *c*-hexatrieno-1-2-3, ó de benceno por eventual transposición de éste, o de algún otro hidrocarburo isobencénico,-

El fundamento de esta expectativa reside en la conocida descarboxilación, descubierta en 1849 por Herman Kolbe, que se produce en sales de ácidos orgánicos sometidos a la acción de la corriente eléctrica. Las experiencias clásicas sobre este tipo de reacción, efectuadas primero sobre el ácido acético y sus sales, demuestran que la misma se realiza según el siguiente esquema global, con formación de un hidrocarburo:

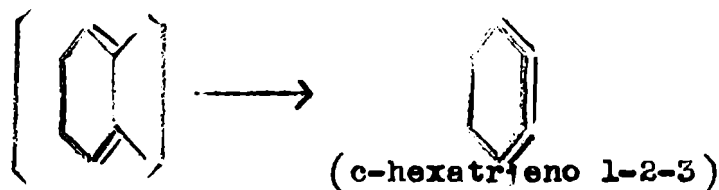
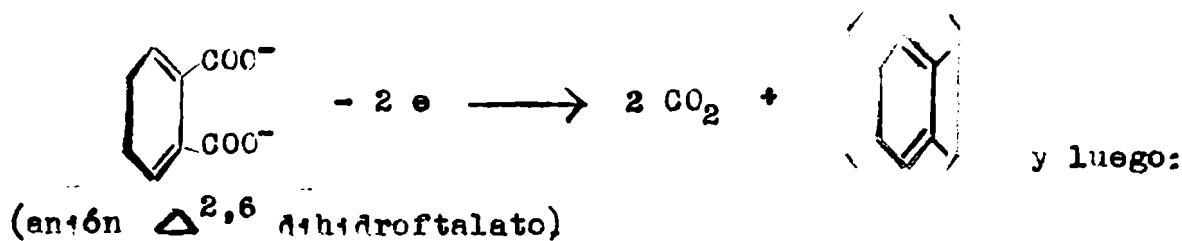


En el cátodo, el metal alcalino descargado descompone el agua y se produce desprendimiento de H₂.

Con referencia a ácidos dibásicos, también pueden producir hidrocarburos, como el succínico (Petersen, 1900):



Esta creación de una doble ligadura como resultado de la unión de las valencias que quedan libres por la doble descarboxilación, constituye el mecanismo que podría dar lugar a la formación del c-hexatrieno 1-2-3:

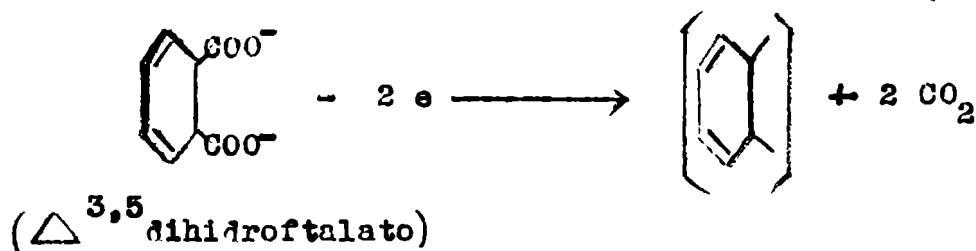


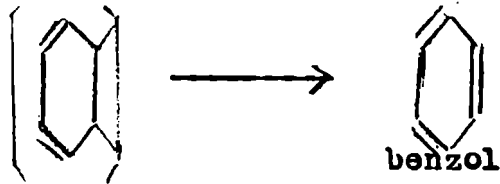
En cuanto a las posibilidades de éxito, representan un problema de doble faz: en efecto, en primer término hay que examinar las probabilidades de que la electrólisis tome el ca-

mino clásico de Kolbe, y en segundo lugar qué antecedentes favorecen la producción del isobenceno nombrado.

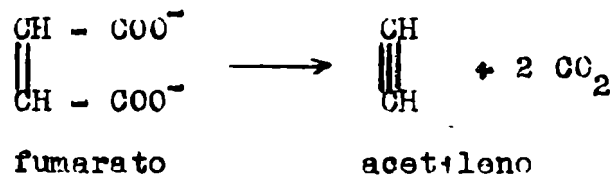
Con respecto a lo primero, debe reconocerse que a menudo la transformación toma otros rumbos, y en vez de hidrocarburo como producto principal se obtienen alcoholes o ésteres, pero ha quedado bien comprobado que el resultado depende mucho de las condiciones en que se opere, y que un mismo ácido electrolizado puede conducir a diversos productos, si se modifican factores tales como concentración del electrolito, densidad de corriente, temperatura, pH de la solución, naturaleza de los electrodos o del solvente, presencia de catalizadores, etc. Por otra parte, las series cíclicas se han mostrado en general reacias a descarboxilarse clásicamente. Sin embargo, existe un valioso precedente favorable que es la obtención de benceno por Pasquinelli, con elevado rendimiento (70 % vg.) a partir de un ácido muy parecido al nuestro: su isómero $\Delta^{3,5}$ trans, al que aún hay que agregar el $\Delta^{3,5}$ cis (Matalón).

La segunda cuestión, el cierre intramolecular de las valencias libres en lugar de una saturación externa, por ejemplo, cuenta en su apoyo con la citada síntesis del etileno por Petersen, y nuevamente con la producción de benceno según Pasquinelli.

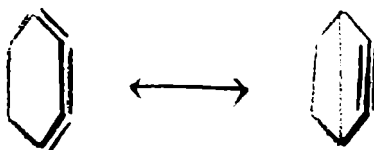




También existe ejemplo de la creación de triples ligaduras, como es la electrólisis del fumarato dipotásico vg .:



Ciertamente la producción de dobles ligaduras acumuladas, que debería ocurrir en el caso particular del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico puede calificarse como desusada, pero debe notarse que, aparte de que la existencia de una tal estructura es precisamente investigada por este trabajo, se conocen hidrocarburos como el aleno y sus homólogos, que llevan en su molécula una acumulación de dobles enlaces. Por otra parte, cabe considerar la posibilidad de que por inestable y tensa, una configuración semejante se transponga en otra de estabilidad mayor (Benzol?) y ésta sea el hidrocarburo efectivamente obtenido. Finalmente, como apoyo a la posibilidad de existencia del c-hexatrieno - 1-2-3, citaremos que se contaría entre los isobencenos estabilizados por resonancia (ver página β);



Estas consideraciones indican claramente el plan seguido: realización de electrólisis en condiciones variadas y examen de los productos obtenidos. En lo que sigue se comienza por describir la instalación utilizada y luego se exponen los resultados experimentales. El orden seguido no es estrictamente cronológico, sino el que mejor se adapta a la claridad de exposición.-

3.2 AFARATO E INSTALACION

La simple instalación utilizada para efectuar las electrólisis consistió en un circuito de corriente continua alimentado ordinariamente a un potencial de 220 voltios, cuya reducción se obtenía con lámparas comunes para iluminación, usadas como resistencias, conectándolas entre sí en paralelo o en serie, y el conjunto a su vez en serie con la célula electrolítica. Las mediciones de intensidad y diferencia de potencial se obtuvieron de un amperímetro y un voltímetro intercalados del modo usual.

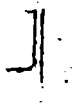
La caída de potencial en las lámparas representa con mucho la más importante del circuito y por sí sola fija la intensidad de corriente, como se comprobaba experimentalmente. De tal

modo, para el voltaje de alimentación enunciado, la interposición de una sola lámpara de 200 vatios produce una intensidad $i = 0,9$ amperios, dos lámparas de igual potencia, conectadas en paralelo una $i = 1,7$ A, y tres lámparas dan $i = 2,5$ A. Conectando en serie se logra reducir la intensidad por debajo de todos estos valores, especialmente sustituyendo las lámparas de 200 W por otras de resistencia mayor.

La célula electrolítica empleada en general, perteneciente a la cátedra de Química Orgánica, y construida en el Taller de Trabajos de Vidrio de la Facultad, es la misma que se usó en los trabajos de Griot y Falcón, ya citados. Consiste en un frasco cilíndrico de vidrio de unos 13 cm de alto y 2,5 cm de diámetro provisto de un tapón con ajuste esmerilado, un refrigerante helicoidal interno, un tubo de salida para gases y dos electrodos de platino soldados: una placa de 8 cm² de superficie en cada cara y un alambre recto de 6 cm de longitud y 0,5 mm² de sección media. El tapón va provisto de un tubo recto de vidrio, cerrado en su extremo inferior, que descende coincidente con el eje de la célula hasta colocarse en el centro del refrigerante, y sirve para alojar el termómetro. El dibujo esquemático que acompaña a esta descripción aclara lo expuesto.

Cuando el tapón está colocado, 25 ml de solución electrolítica bastan para cubrir totalmente los electrodos, y la capacidad máxi

-



Arbre
Pt

CERULEA ELECTROLITICA



RESIST. CENS

5000

RESIST. CENS

10000

-ma (hasta el tubo de salida para gases' es de 43 ml. La conexión de los dos electrodos con los conductores externos se realiza mediante sendos depósitos intermediarios para mercurio, que permiten un contacto eficiente.

El aparato se completa en caso necesario con un sistema de tres frascos lavadores para los gases producidos, provisto de interconexiones y cierres esmerilados, y con el equipo de absorción que resulte conveniente. Todos los cierres poseen cuernitos de vidrio, donde es posible enganchar pequeños resortes metálicos para mantener las juntas bien apretadas y asegurar el cierre hermético-

La célula descrita está diseñada, como se ve, principalmente para la recolección de productos volátiles y tiene el inconveniente de que no se pueden cambiar los electrodos ni agitar el electrolito, pero permite trabajar con volúmenes pequeños y controlar muy bien la temperatura durante la electrólisis.-

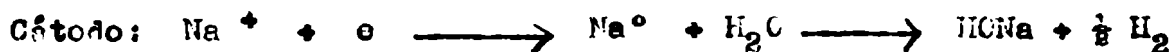
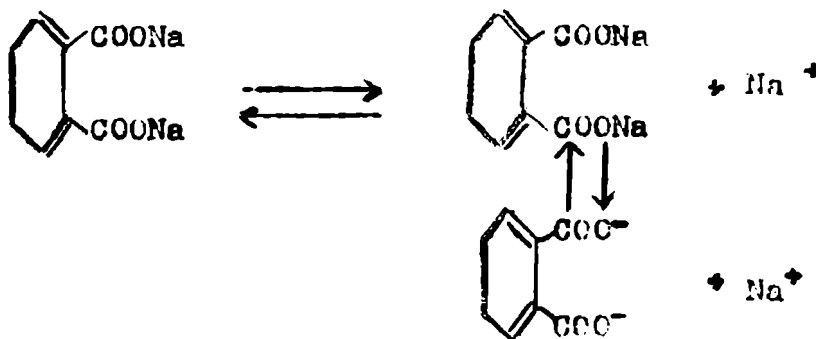
Más adelante se encontrará la descripción de un intento de superar la dificultad debida a la falta de agitación.

3.3 PARTE PRACTICA

3.3.1. Ensayos de orientación y

examen de los productos volátiles.

Ensayo N° 1 - El primer ensayo, de finalidad puramente cualitativa, se realizó con una solución acuosa al 10 %, p/v, en ácido dihidroftálico, neutralizado a la fenolftaleína con HONa 2N (4). El aparato fué dispuesto con dos lavadores; el inmediato a la célula se llenó con SO₄H₂ concentrado y el segundo con agua destilada. Al cerrar el circuito se produjo coloración roja de fenolftaleína en la región catódica y abundante desprendimiento gaseoso sobre ambos electrodos, lo que evidencia la electrólisis real. La alcalinización de la zona catódica indudablemente se debe a las siguientes reacciones:



(4) En adelante, y salvo expresa indicación en contrario, se entenderán las concentraciones de ácido $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico como tal, si bien se lo utilizó casi siempre neutralizado con hidróxido de sodio.

Durante media hora de electrólisis la temperatura interna se mantuvo a 18° C y la intensidad de corriente fué de 0.87 A (una única lámpara de 200 W en uso). Al cabo de este lapso no se observaba ningún cambio en los lavadores, por los cuales burbujeeba el gas desprendido, incoloro e inodoro a la salida del segundo lavador. Para averiguar si, de acuerdo a lo esperado, tenía lugar una descarboxilación, se reemplazó el agua en el segundo lavador (que no presentaba modificaciones) por agua de cal; inmediatamente comenzó a formarse precipitado blanco, identificado luego como CO_3Ca .

La electrólisis produce, pues, un ataque del anión orgánico con pérdida de carboxilo. Sustituyendo el agua de cal por una solución diluida de MnO_4K y CO_3Na_2 (reactivo de Baeyer), con el fin de revelar cualquier posible sustancia volátil no saturada (como podría serlo probablemente un isobenceno u otros productos secundarios) al cabo de un tiempo de burbujeo del gas por la misma no podía apreciarse diferencia con otra porción "testigo" de reactivo de Baeyer.

Durante el transcurso de la electrólisis, el electrolito se fué oscureciendo cada vez más y al interrumpir el pasaje de corriente, 100 minutos después de comenzado, el color era pardo rojizo muy obscuro, semejante al de una infusión de café.

Al destapar la célula y el primer lavador, pudo apreciarse en ellos un fugaz olor análogo al del benceno, pero ninguna otra prueba de formación de este compuesto pudo ser obtenida(4)

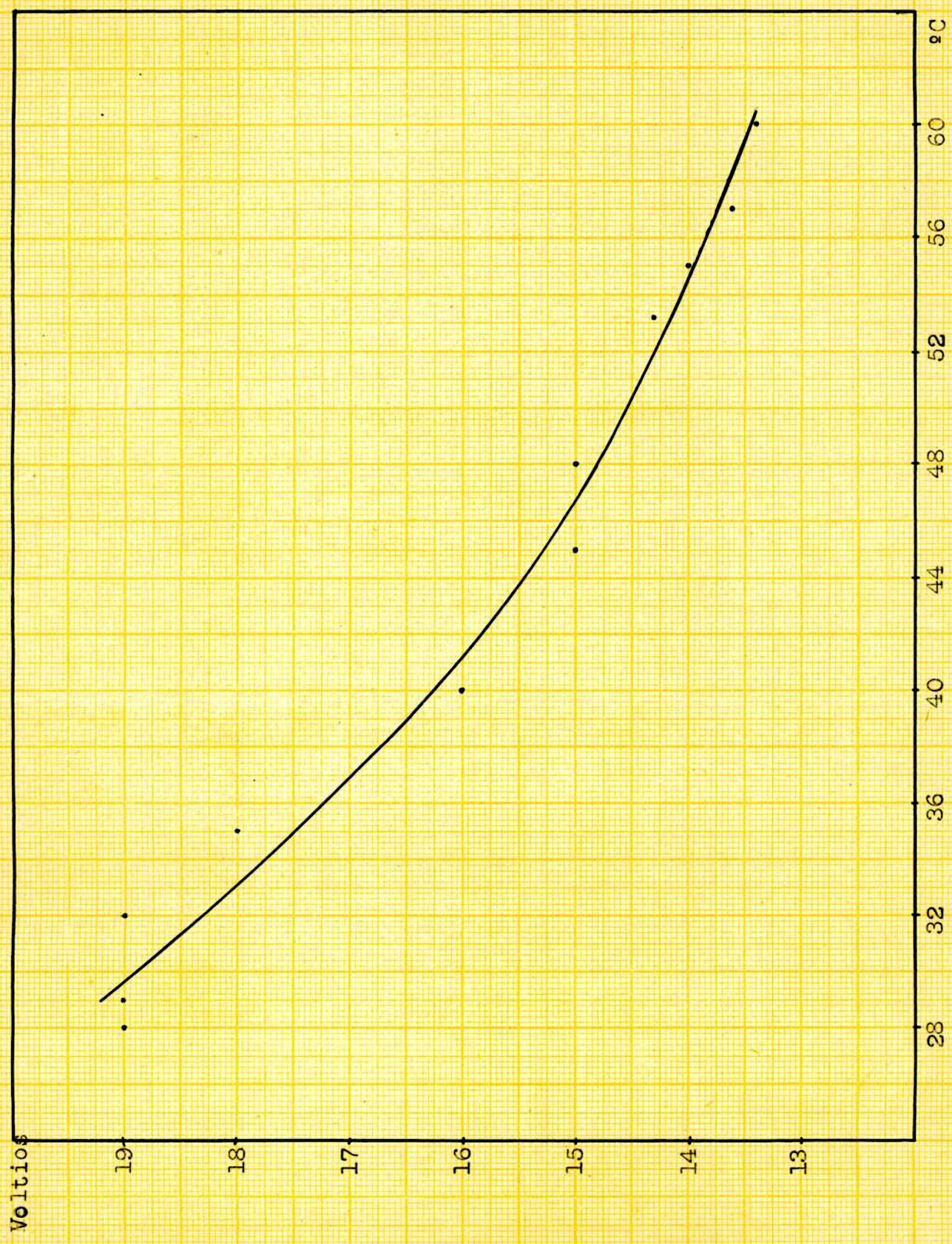
Ensayo N° 2 Destinado sólo a observar las relaciones entre las magnitudes eléctricas del circuito. Se operó con una solución diluida de ácido diH-FT (aprox. 4-5 %) neutralizado. Pudo comprobarse que la intensidad de corriente, fijada ante todo por la resistencia de las lámparas, es prácticamente independiente de la temperatura en la célula, no así la diferencia de potencial entre los electrodos, que varía en sentido contrario al nivel térmico, evidenciando un aumento de conductividad del electrolito cuando la temperatura crece. Esta variación de V en función de θ se ve claramente en la curva adjunta y la tabla de valores que ha servido para construirla (tabla 1).

(4) Es de hacer notar que el ácido diH-FT empleado en este ensayo había sido preparado por el método de Baeyer, que opera intermedariamente con ácido $\Delta^{3,5}$ dihidroftálico y la presencia de rastros de éste como impureza podría explicar la formación de vestigios de C_6H_6 si se recuerda que este hidrocarburo es el producto de la electrólisis de ese ácido. Este punto de vista aparece confirmado por el hecho de que exceptuando uno o dos ensayos más realizados con el mismo " lote " de ácido $\Delta^{2,6}$ diH-FT, en que también se notó fugaz olor a benceno, en lo sucesivo se empleó ácido obtenido según Astié y nunca más apareció ningún rastro de benzol.

T A B L A I

I = 0,9 A

θ	°C	28	29	32	35	40	45	48	53	55	57	60
V	volts	19	19	19	18	16	15	15	14,3	14	13,6	13,4



- GRAFICO N° 1 -

Otra solución al 5 % en ácido permitió relacionar i y V según se ve en la tabla 2.

T A B L A 2

Lámparas de 200 W en serie	V voltios	i m A
1	12.5	910
2	6,4	455
3	4,4	303
4	3,3	229

Estas cifras permiten calcular a la célula una resistencia de 14.1Ω , en promedio, para dicha concentración.

Ensayo N° 3 Este ensayo, también de tanteo y confirmación de lo ya observado, se realizó con una solución acuosa al 10 % en ácido de H- FT

A fin de retener el benceno aparentemente producido, se dispersó en el primer lavador una mezcla sulfonítrica formada por 12,5 ml de SO_4H_2 de densidad = 1,84 y 11 ml. de NO_3H de $D = 1,40$, la cual es apta para fijar al hidrocarburo como nitrobenceno, que debe precipitar cuando se diluye. Terminada la electrólisis y diluida la mezcla ácida, no se obtuvieron ni vestigios del derivado nitrado.

Se repitió la prueba con reactivo de Baeyer, obteniéndose nuevamente resultado negativo, a pesar de haber hecho burbujear el gas por el reactivo durante dos horas.

Como en el ensayo N° 1, pudo apreciarse el oscurecimiento intenso del electrolito.

Ensayo N° 4 Una última tentativa de encontrar benceno en el gas se efectuó mediante una electrólisis de larga duración (400 minutos aproximadamente) haciendo burbujear nuevamente el gas por mezcla sulfonítrica, con el mismo resultado negativo anterior.

Se observó que todavía hacia los 400 minutos después del comienzo existía anhídrido carbónico entre los productos volátiles. Antes de pasar por la mezcla nitrante, el gas debía atravesar SO_4H_2 concentrado para secarse; al final de la operación, este SO_4H_2 olía suavemente a benzaldehído.

Al realizar el ensayo N° 8, que se describe más adelante, trató de averiguarse si se produce realmente ese compuesto, y para ello se dispuso un frasco lavador con solución clorhídrica saturada de 2-4-dinitrofenilhidrazina (según "Organic Reagents for Organic Analysis" 19), pero no se formó ninguna dinitrofenilhidrazona, de modo que, en conclusión, si se produce benzaldehído ello es sólo al cabo de largo tiempo.

Ensayo N° 5. Con una solución al 5 % en ácido neutralizado. Se operó con una $i = 0,9$ A durante 75 minutos. Ensayos sobre el gas sólo añadieron a lo ya conocido que después de absorber el CO_2 con una solución de soda cáustica queda una mezcla fuertemente explosiva frente a una llama, probablemente compuesta de H_2 y O_2 . El ensayo N° 6 confirma esta idea y establece la composición de la mezcla gaseosa. Sobre el N° 5 se volverá más adelante.

Ensayo N° 6 Apreciación cuantitativa del gas desprendido. Se electrolizó una solución al 5 % en ácido de H-FT neutralizado. La célula fué conectada a un aparato de Orsat, para análisis

de gases. Después de cerrar el circuito se dejó pasar un rato antes de recoger el gas en el aparato, a fin de eliminar el aire encerrado. Al cabo de 50 minutos se estableció la comunicación y en menos de 15 minutos se recogieron 100 ml. de gas, que sirvieron para el análisis. Se obtuvieron los datos que siguen:

Absorbido por HCK (CO ₂)	: 6,6 $\frac{1}{2}$ % en volumen
Absorbido por agua de Br ₂	
(hidrocarburos no saturados)-	
Absorbido por solución alcalina de	
pirogalato de sodio (O ₂)	. 28,2 %
Absorbido por solución de cloruro	
suproso amoniacal (CO)	-
Resto no absorbido (H ₂)	65.2 %

3.3.2. Examen del electrolito

3.3.2.1. Cualitativo (Ensayos N° 5, 7 y 8) No habiéndose encontrado en el gas compuestos orgánicos derivados del ácido dihidroftálico descarboxilado, fué sometido a examen el electrolito del ensayo N° 5 que, como en casos anteriores, se presentaba muy alcalino y fuertemente obscurecido.

Primeramente el electrolito tal cual fué extraído en embudo separador con éter etílico. Evaporados los lavados etéreos, incoloros, no quedó más que un insignificante residuo sólido blanco.

El líquido acuoso así tratado fué ahora acidulado con SO_4H_2 , lo que produjo desprendimiento de CO_2 y un precipitado y se lavó nuevamente con éter. El primer lavado etéreo y los subsiguientes, en escala decreciente, resultaron coloreados de amarillo pardusco, en tanto que la solución acuosa quedó más clara. Reunidas las extracciones etéreas, fueron a su vez lavadas con agua para eliminar el ácido mineral, la cual se coloreó también en pardo claro. Evaporando el éter, quedó un abundante residuo blanco amarillento, cristalino, de olor algo empyreumático y picante, especialmente en caliente.

El residuo así obtenido, mostró ser muy soluble en alcohol etílico, muy poco en agua fría y fácilmente soluble en agua caliente. Aprovechando estas características se lo purificó una vez disolviendo en un mínimo de agua caliente; al enfriar reprecipitó abundantemente, en finas agujas blancas, que una vez secas dieron un P.F. de $118-9^\circ \text{C}$, tratándose evidentemente de una sustancia distinta del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidro-o-ftálico (P.F. 215°).

Ensayos posteriores indicaron a esta substancia como ácido benzoico. En efecto: posee carácter ácido; destilada con cal sodada produce benceno, reacciona fuertemente con PCl_5 al calentar la mezcla, produciendo un líquido oleoso de las características del cloruro de benzilo, se volatiliza bastante ya a la temperatura de ebullición del agua, sublimándose en finas agujas blancas brillantes que fundieron a 121° (literatura: $121-2^\circ\text{C}$); se disuelve fácilmente en alcohol, éter, agua caliente y bencol y muy poco en agua fría; calentándola con etanol o metanol en presencia de SO_4H_2 conc. puede apreciarse el característico olor de los ésteres benzoicos respectivos; posee el peso equivalente correspondiente a $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (alcalimetría); calentada con agua oxigenada produce color violeta con sales férricas (por oxidación a ácido salicílico), y, finalmente, responde satisfactoriamente a la prueba del "punto de fusión mezcla", con ácido benzoico puro.

El mismo resultado fué confirmado investigando el electrolito en los ensayos n° 7 y 8, realizados con solución al 10 y 4 %, respectivamente, en ácido dil. FT., neutralizado a la fenolftaleína. Una apreciación "grosso modo" de la cantidad obtenida de ácido benzoico impuro lo indicaba claramente como el producto principal de la electrólisis.

Como ya se ha dicho, el electrolito, primitivamente incoloro, comienza a oscurecerse visiblemente al transcurrir 10 o 15 minutos de pasaje de corriente, y llega a ponerse intensamente pardo. Cuando se añade ácido para efectuar la extracción etérea, la intensidad de color disminuye bastante, pasando a pardo claro y al efectuar las extracciones, se distribuye entre el éter y el agua, permaneciendo relativamente más obscura el agua. Del mismo modo, si se lava el éter coloreado con agua pura, la mayor parte del color pasa a ésta, y en mucho mayor proporción si el agua es alcalina. Si la solución electrolizada se mantiene alcalina, hemos visto que el color no pasa al éter. Por lo tanto, ese color pardo debe corresponder a una sustancia o mezcla de sustancias de carácter ácido. Abandonando un tiempo una solución electrolizada acidulada de la que ya se extrajo el ácido benzoico, termina por precipitar en escasa cantidad, una materia parda obscura, en ligeros o copos y apariencia amorfa, en tanto que el agua madre se aclara bastante más. Esta materia es, pues, la causante de la coloración.

Concentrando en baño maría hasta desecación el líquido acuoso que queda después de la extracción etérea ácida, se obtiene un residuo heterogéneo formado por la sal sódica del ácido mineral usado y la sustancia oscura de que venimos tratando. Si

este residuo se lava con alcohol, gran parte de ella se disuelve y de este modo se la puede aislar. Es una proporción muy pequeña de las materias contenidas en el líquido electrolizado, y se presenta en pequeñas costras muy oscuras, de aspecto amorfo y como vemos, es soluble en éter, en agua y en alcohol; por otra parte es casi insoluble en benceno y no volátil a 100-105°C. Debido a la escasa cantidad obtenible no se intentó un estudio más completo de este material. Sobre su formación volveráse más adelante.

Para tratar de completar el conocimiento de la distribución cualitativa de los productos disueltos, el ensayo n° 8 comprendió una separación cuantitativa del ácido benzoico con examen del resto.

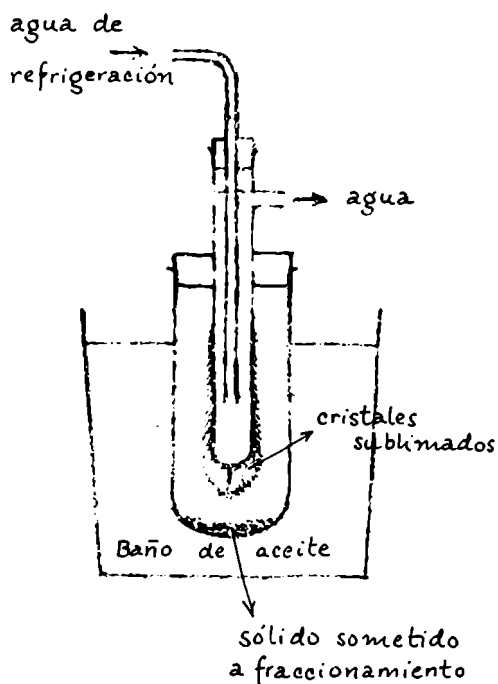
La operación y el examen fueron realizados así: concentración = 4 % de ácido $\Delta^{2,6}$ de H-FT, solubilizado por neutralización.

volumen de solución electrolítica = 35 ml.

i = 0,9 A; tiempo de electrólisis = minutos 60.

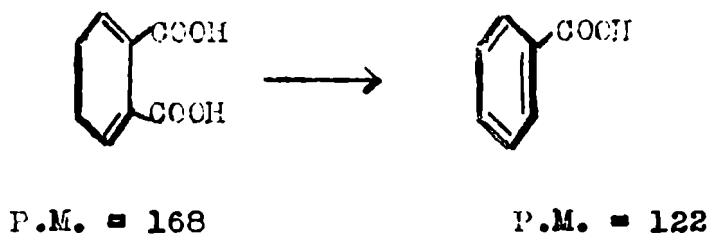
Terminado el pasaje de corriente, se aciduló el electrolito con ClH , obteniéndose precipitación abundante. Efectuando repetidas extracciones con éter, gran parte del dihidroftálico no transformado permaneció insoluble en el éter y en el agua. Los extrae-

tos estéreos evaporados, dieron 0,860 gr de residuo cristalino, algo pardusco, ésto es, impurificado con la sustancia ácida oscura. Este residuo fué sometido a fraccionamiento por sublimación, en la forma ilustrada, calentando el baño de aceite hasta 130°. Quedaron 0,557 gr. de residuo no volátil, habiéndose



recogido, por lo tanto, 0,503 gr de sublimado. La porción sublimada presentaba los caracteres y el P.F. del ácido benzoico, y el residuo no volátil, bruto, gris pardusco, fundía a 208°C. Recristalizado una vez en presencia de carbón animal dió un P.F. de 213°5, y junto con el ácido $\Delta^{2,6}$ di H-FT, un "P.F. mezcla" también de 213°5, lo que indica su identidad con este ácido. Su aparición en el extracto etéreo se explica por su leve solubilidad en el éter. (El insoluble en agua y éter también probó ser ácido dihidroftálico).

Admitiendo la transformación:



el ácido benzoico total posible en este ensayo era de 1,017 gr, de donde puede calcularse el rendimiento en $R_{\text{benz}} = \frac{0,303}{1,017} = 29,8\%$

Como se ve, sólo aparecieron ácido benzoico, ácido dihidroftálico remanente y el material oscuro ácido, sin que ninguna otra sustancia fuera observada en cantidad apreciable.-

3.3.2.2. Cuantitativo (ensayo N° 17)

Como confirmación del conocimiento cualitativo de los productos disueltos en la solución electrolizada, tomaremos el ensayo N° 17, que incluyó un análisis cuantitativo de los mismos (si las cantidades presentes de ácido dihidroftálico y benzoico concordaran entre sí a menos del margen requerido por la existencia de la sustancia parda amorfa, podremos concluir definitivamente que no existe otro producto estable intermedio) $c = 5 \%$, p/v- volumen de solución: $v = 30 \text{ ml}$ - $i = 0,9 \text{ A}$
cátodo: alambre de Pt; ánodo: placa de Pt duración: 240 minutos.

El fraccionamiento se hizo como indica el cuadro siguiente. La separación del ácido benzoico por sublimación es muy lenta y por ello no se recurrió más a ese procedimiento, aprovechándose en cambio para aislarlo, la circunstancia de que en tanto que el bencol es un buen disolvente del benzoico, el dihidroftálico es prácticamente insoluble en el mismo y por lo tanto permite separarlos bien.-

21,5 ml de solución electrolizada se acidulan con 7 ml de ClH 1:1, y se extraen en un embudo de separación con éter etílico. Los extractos etéreos son reunidos y el éter evaporado:

<p><u>Solución acuosa:</u> se pasa a una cápsula de porcelana y evapora a sequedad. Residuo seco salino-orgánico: 0,862 gr (ClNa y casi toda la sustancia oscura). Se calcina en mufla a baja temperatura: Sustancia orgánica quemada: 0,091 gr.</p>	<p><u>Residuo del éter</u> Peso: 0,752 gr - P.F. = 114°C Este residuo fué extraído repetidamente con benceno.</p>	
	<p>Soluble en benzol</p>	<p>Insoluble en benzol</p>
	<p>Solución apenas amarillenta. El C_6H_6 es evaporado. Residuo: 0,619 gr, identificado como ácido benzoico.</p>	<p>Peso: 0,133 gr Identificado como ácido diftálico, algo impurificado con material obscuro</p>

El rendimiento en ácido benzoico es calculado en:

$$R_{\text{benz.}} = \frac{0,619 \times 100 \times 169}{21,5 \times 122} = 79,3 \%$$

La distribución observada puede resumirse así:

1,075 gr. de ácido dihidrotálico (21,5 ml al 5 %)	}	0,619 gr de ácido benzoico ($R_{benz} = 79,3\%$)	}	0,091 gr de sustan- cia oscura
		0,224 gr. de " no benzoico "		0,133 gr de ácido di- hidrotálico.

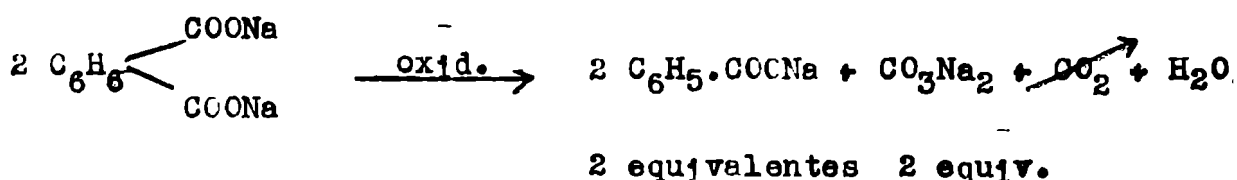
Ahora bien, si 79,3 % del dihidrotálico disponible se transformó en ácido benzoico, 20,7 % (0,223 gr) del mismo sufrió otro destino (✓). Como puede observarse, esta cantidad coincide muy bien con el " no benzoico " hallado en el análisis, constituido por el ácido $\Delta^{2,6}$ diH- FT. remanente y el material amorfo oscuro. En consecuencia podemos descartar la existencia de otras sustancias orgánicas en la solución. Varios ensayos, descritos más adelante, comprenden también determinaciones cuantitativas del ácido benzoico formado, y los resultados respectivos se darán oportunamente.-

Ensayo N° 9. A fin de saber si la materia amorfa ácida oscura proviene del ácido diH-FT o es resultado de una alteración del benzoico formado, se hizo una electrólisis de una solución de benzoato y carbonato de sodio, es decir, semejante al electrolito resultante después de electrolizar unas horas, excepto por la falta del resto de ácido dihidrotálico.

(✓) Esta afirmación nace de suponer que el ácido dihidrotálico produce simultáneamente, por dos mecanismos distintos, el ácido benzoico y el material oscuro, pero más adelante encontraremos evidencias de que ello no sucede así (ver ensayos N° 9 y 10-11-12-13)

Acido benzoico : 1,0 gr, neutralizado con HONa

CO_3Na_2 : aproximadamente 0,44 gr- (estas cantidades de ácido y carbonato son equivalentes, como corresponde a la siguiente supuesta ecuación de formación:



Anodo: placa de Pt. $i \approx 0,9 \text{ A}$ - $\theta = 26^\circ \text{ C}$ - duración : 60 min.

Paulatinamente la solución electrolizada fué oscureciéndose de la misma manera que cuando se trabaja con solución de dihidroftalato. Al abrir el circuito, el color era pardo rojizo. Extraído el ácido benzoico repetidamente con éter, gran parte de la sustancia coloreada se disolvió también en el éter. Evaporando el solvente se obtuvo residuo de agujas de $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ y un material pardo obscuro, amorfo, análogo al producido en la electrólisis de ácido dihidroftálico. Pesando la mezcla antes y después de volatilizar todo el ácido benzoico a 120° se encontró que estaba constituida por 1,000 gr del ácido y 0,016 gr de materia parda. (ver nota (7) en la pág. siguiente). En conclusión, este ensayo demuestra que no es necesaria la presencia de ácido dihidroftálico en la solución para que la electrólisis produzca una materia ácida, amorfa y parda obscura. Por otra parte, se ve que la extracción del ácido benzoico con éter es completa.

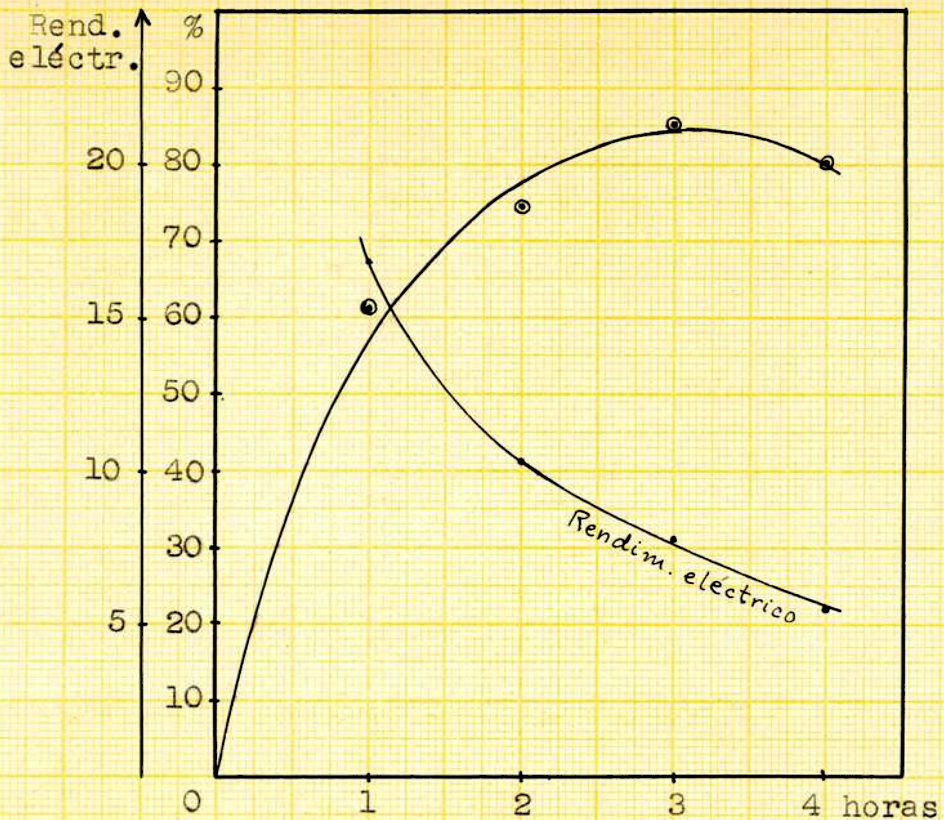
3.3.3. Marcha de la electrólisis en el transcurso del tiempo

Ensayos N° 10, 11, 12 y 13 En el deseo de profundizar más en el conocimiento de los fenómenos que tienen lugar al realizar la electrólisis en las condiciones hasta ahora descritas, se decidió estudiar la marcha de la operación en el tiempo. Para ello se hicieron cuatro experiencias de una, dos, tres y cuatro horas de duración respectivamente, procurando mantener el resto de las condiciones lo más constante posible. El ánodo fué siempre la placa de Pt. La determinación de la cantidad de ácido benzoico producido se hizo extrayéndolo con benceno, del electrolito acidulado. Los resultados se reúnen a continuación:

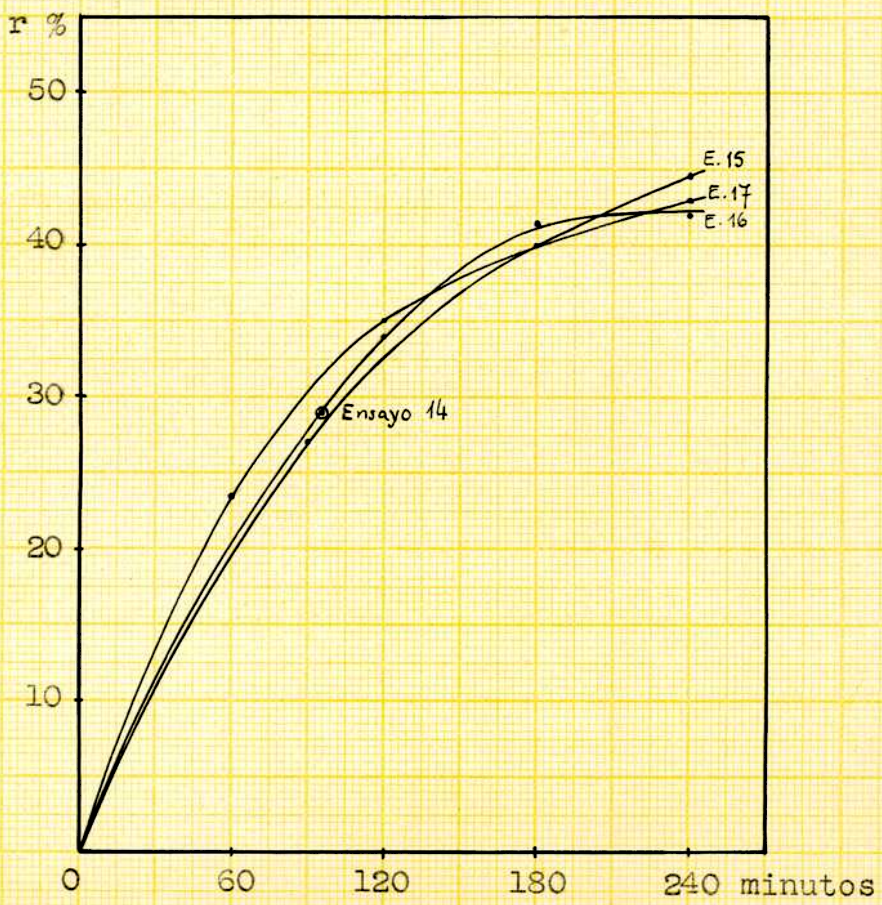
Ensayo	Duración	θ	i	c	volumen de soluc.	Rendim. en ac. benz.	Rend. de la corrie en la form del ácido
N°	minutos	°C	Amp.	%	cm ³	%	%
10	60	31	0,9	5	30	61,1	16,8
11	120	31	0,9	5	30	74,4	10,3
12	180	31-2	0,9	5	30	85,1	7,8
13	240	31	0,9	5	30	80,3	5,5

El rendimiento eléctrico es obtenido relacionando la cantidad de electricidad necesaria para la obtención de las cantidades de

(/) Podrá sorprender que habiéndose pesado inicialmente un gramo de C_6H_5COOH aparezca nuevamente un gramo más 0,016 gr de otra sustancia. Observando, empero, que se electrolizó 1,0 gr y se recuperó 1,000 gr. de ácido benzoico, se ve que la contra-



- GRAFICO Nº 2 -



- GRAFICO Nº 3 -

ácido benzoico respectivas con el número total de culombios que circularon por el circuito en cada operación.

Con los valores de ambos rendimientos, el químico y el eléctrico, se han construido las curvas correspondientes. ^(Gráfico 2.) La observación de que la existencia de ácido benzoico en la solución electrolizada presenta un valor máximo a las tres horas de electrolisis, demuestra que al mismo tiempo que se forma, sufre una destrucción, que naturalmente es tanto más veloz cuanto mayor sea la concentración de benzoico presente (ley de las masas). Esto se encuentra completamente en concordancia con la destrucción de ácido benzoico observada en el ensayo N° 9 y apoya la idea de que la sustancia amorfa oscura se forma a expensas de este ácido más bien que del dihidroftálico.-

3.3.4. Tentativa de agitar el electrolito- Nuevos datos sobre la composición de la solución electrolizada.-

Ensayos N° 14, 15, 16 y 17 Hasta ahora, el único movimiento mecánico provocado en la solución electrolizada es el que producen los gases al burbujear a través de la misma, esta agitación es muy restringida y, por lo tanto, de escasa influencia sobre la marcha del proceso. Como encontráramos de interés saber si la agitación afecta cualitativa, además de cuantitativamente, a la reacción electrolítica, era necesario hallar un medio de producir el movimiento del líquido dentro de un sistema cerrado como es la ósmosis.

(continuación de la llamada de la pag. anterior) -ción sólo en aparente.

lula con que se trabajó. Creímos haber hallado una solución aplicando un agitador electromagnético externo (solenóide de Heath) (20, 21 y 22), que nos fuera prestado por el Laboratorio de Química Analítica Cuantitativa de la Facultad.

Para comparar los posibles efectos del agitador sobre la marcha de la reacción, y con el objeto de obtener una curva con una sola electrólisis, se efectuaron titulaciones periódicas de la alcalinidad de la solución electrolítica. Si suponemos al proceso global representado por la siguiente ecuación:



observamos que viene a producirse un mol de hidróxido de sodio por cada mol de ácido dihidroftálico desaparecido. Como se forma al mismo tiempo un mol de CO_2 y no existe diafragma, es evidente que este gas se combinará total o parcialmente con el hidróxido, dando CO_2HNa o CO_3Na_2 respectivamente, permaneciendo en solución; hemos visto, además, que se desprende CO_2 gaseoso y, por otra parte, que el electrolito queda alcalino a la fenolftaléina (no pudiendo haber, por lo tanto, exclusivamente bicarbonato), de donde resulta claro que el CO_2 es sólo en parte fijado por el álcali, y efectivamente, cuando la solución es acidulada, se desprende

CO_2 al tiempo que precipitan los ácidos orgánicos presentes.

De estas consideraciones concluimos que la alcalinidad titulable a la fenolftaleína será debida al CO_3Na_2 y al HCO_3Na que pueda permanecer libre, y precisamente igual a toda la cantidad equivalente de HCO_3Na más la mitad de los equivalentes disponibles de CO_3Na_2 . Esta desproporción impide que el procedimiento pueda aplicarse sin más a la determinación cuantitativa del ácido dihidroftálico transformado (✓), pero no es obstáculo para utilizarlo con el fin comparativo que nos interesa, puesto que en dos electrólisis de condiciones iguales, las alcalinidades titulables respectivas deberán variar del mismo modo.-

Al efecto, se realizaron ensayos con agitador y sin él, extrayendo muestras periódicas del electrolito y titulándolas con ácido N/10. Los datos obtenidos en cada caso han sido traducidos, para posibilitar la comparación, en valores de significación común a todos los casos, a despecho de diferencias en los volúmenes de muestras extraídas y de soluciones electrolizadas. Para ello, prescindiendo de la composición real de la alcalinidad titulable, se la supone constituida exclusivamente por HCO_3Na y se la expresa como centímetros cúbicos de ácido N/10 consumidos en la titulación (1 equivalente de HCO_3Na consume 1 equiv. de ácido) y se calcula el

(✓) La aplicación del método de Winkler, para determinación de hidróxidos y carbonatos, o de Warder, para carbonatos y bicarbonatos resolvería en tal sentido la cuestión, pero en este caso ello no puede realizarse debido a que en la solución, además de ácido carbónico, existen benzoico y dihidroftálico presentes, además de la sustancia oscura, también de carácter ácido.

"rendimiento" con respecto a la alcalinidad técnicamente posible cuando la ecuación (1) transcurre hasta completarse.

Ejemplo: se realiza una electrólisis con 30 ml de solución al 5 %, p/v, en ácido dihidroftálico (1,5 gr de ácido en total). A los 90 minutos de iniciada, se extraen 2,5 ml de solución electro-lítica, que consumen 2,00 ml. de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ N/10 hasta viraje de la fenolftaleína; por lo tanto, se consumirían $\frac{2 \times 30}{2,5} = 24$ ml de ácido para los 30 ml originales de solución. Según la ecuación (1) la máxima cantidad de HONa posible es de

$$\frac{1}{2} \frac{1,5 \text{ gr de ác. de H-FT.}}{84 \text{ gr/equiv.}} = \frac{1}{2} \frac{1500 \text{ mgr}}{84 \text{ mgr/m.equiv.}} = 8,93 \text{ miliequiva-}$$

lentes, que requerirán 89,3 ml de ácido N/10 para neutralizarse. Por consiguiente, el "rendimiento (r) en alcalinidad titulable", entendido como se ha dicho, resulta ser:

$$r = \frac{24}{89,3} = 27 \% \text{ (ensayo 15, primeros 90 minutos)}$$

Después de otros 90 minutos de electrólisis, una nueva muestra de 2,5 ml consume 2,95 ml de $\text{SO}_4 \text{H}_2$ de donde calculamos

$$r = \frac{30 \cdot 2,95/2,5}{89,3} = 40 \%$$

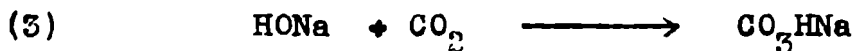
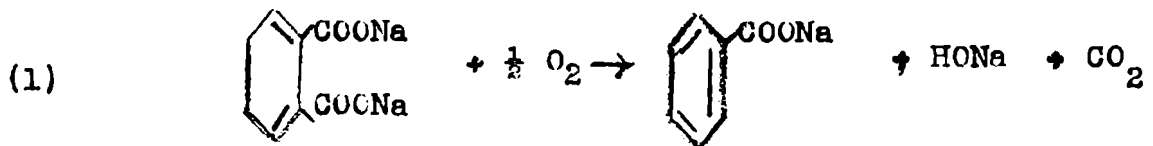
De este modo se han reunido los datos que figuran en el siguiente cuadro, que sirve, además, para la confección de las curvas trazadas (gráfico N° 3).

Ensayo	c	1	A G I T A D O R	t	r
N°	%	A		minutos	%
14	5	0,9	utilizado	95	29
15	5	0,9	utilizado	90 180 240	27 40 44,5
16	5	0,9	no utilizado	120 180 240	34 41,5 42
17	5	0,9	no utilizado	60 120 180 240	23,5 35 40 43

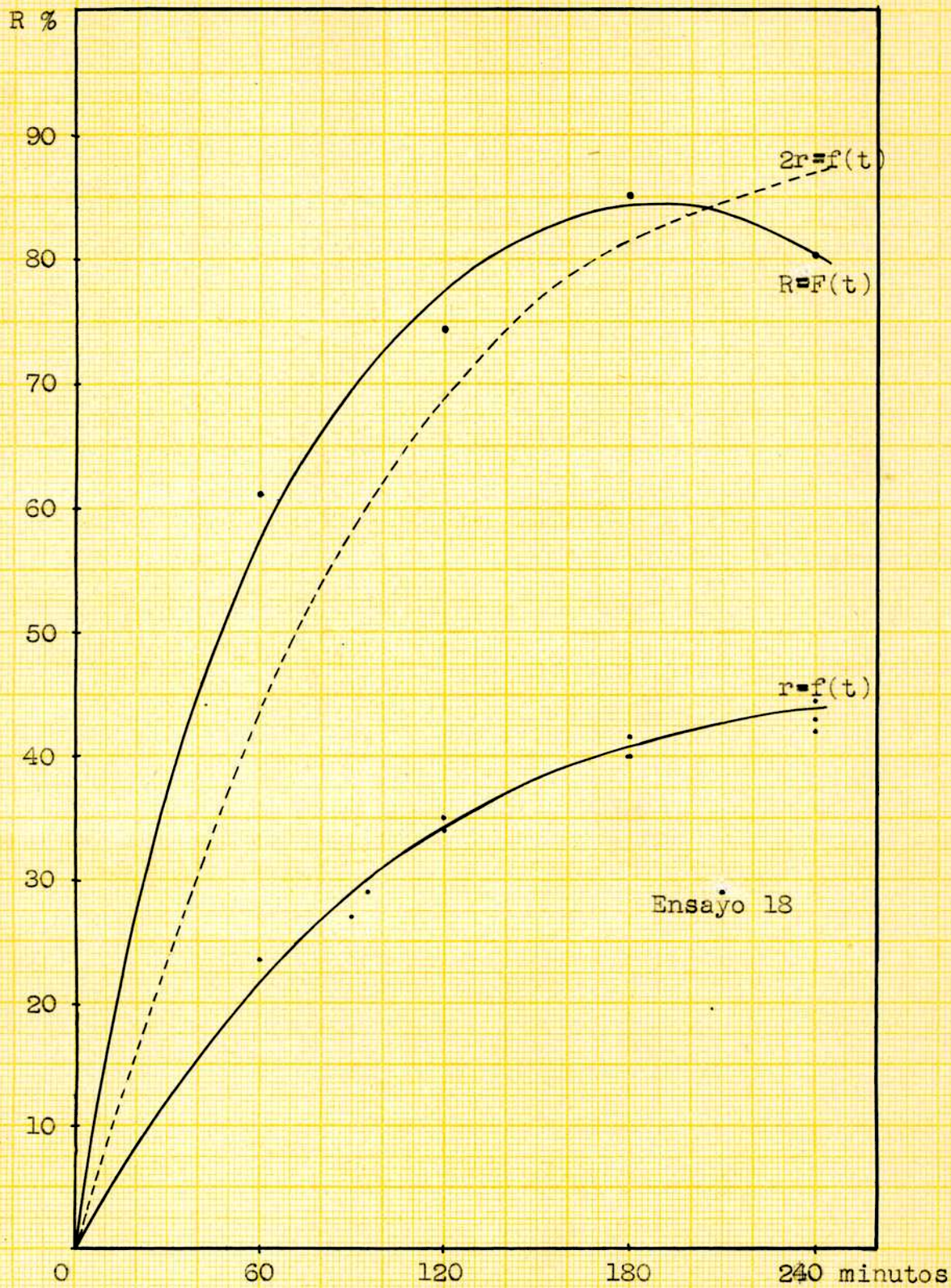
Puede apreciarse, especialmente observando las curvas, que el empleo del agitador de Hoath (que fué alimentado con una batería de 6 V, que produce en el solenoide una $i = 5,1$ A) no introdujo ningún cambio en la marcha de las electrólisis. Tampoco, como es de presumir, se notaron cambios cualitativos en los resultados obtenidos.

La comparación de la serie de ensayos 14-15-16-17 con la serie 10-11-12-13 resulta muy interesante. Para ello, en lugar de las cuatro curvas $r = f(t)$, reunimos los once r encontrados en la confección de una única curva media y la representamos junto a la que expresa la variación de R_{benz} en función del tiempo. Como puede verse, durante las primeras tres horas los valores r son algo menores que la mitad de los R_{benz} correspondientes y en efecto, multiplicándolos por dos se construye la curva punteada, que se extiende aproximadamente en una misma región del plano con la curva $R_{\text{benz}}=f(t)$. Ello resulta perfectamente en concordancia con la idea de que la alcalinidad titulada esté compuesta por una mezcla de CO_3Na_2 y CO_3HNa con fuerte predominio del primero, como se demuestra a continuación.

Sobre la formación de dichas sales podemos plantear las siguientes ecuaciones



Si el proceso quedara limitado a lo que indica la ecuación(1) sin fijación de CO_2 por el hidróxido, la relación entre el número de equivalentes de álcali titulable a la fenolftaleína(formado ex-



- GRAFICO Nº 4 -

clusivamente por el HONa) y el número de equivalentes de ácido benzoico formado, que coincide con la relación r/R , sería 1:1, y las curvas de ambos rendimientos K_{behz} y r deberían coincidir

Si con el CO_2 se produce exclusivamente el proceso (2) tendremos un equivalente de alcalinidad titulable a la fenolftaleína por cada dos de ácido benzoico producido; la relación r/R sería 1:2 y por lo tanto las ordenadas de la curva de alcalinidad serían la mitad de las correspondientes en la curva del ácido benzoico.

Finalmente, la formación de CO_3HNa solamente, según la ecuación (3) no daría alcalinidad a la fenolftaleína (el benzoato de sodio y el dihidroftalato disódico tampoco, como surge de las constantes K_{A0} de los ácidos respectivos)/Por otra parte, como ya se dijo, el hecho de desprenderse CO_2 prueba que no puede disolverse todo como bicarbonato. En este caso la relación antedicha sería 0. Resumiendo lo dicho podremos establecer el siguiente cuadro:

- a) $r/R = 1$ HONa solo
- b) $1 > r/R > 0,5$ HONa + CO_3Na_2
- c) $r/R = 0,5$ CO_3Na_2 solo
- d) $0,5 > r/R > 0$ CO_3Na_2 + CO_3HNa
- e) $r/R = 0$ CO_3HNa solo

De nuestras curvas experimentales surge que nos encontramos entre los casos c) y e), es decir, en el d), puesto que tenemos que el valor numérico de la relación citada es, en general, menor que 1:2 (por ejemplo: para las ordenadas de ambas curvas correspondientes a $t = 120$ minutos, el valor es $1: 2,32 = 0,43$)

Hacia las tres horas y media, la destrucción de C_6H_5COOH llega a ser suficientemente grande como para invertir el orden de magnitud de las ordenadas de ambas curvas.

Podemos ampliar estas consideraciones y llegar al conocimiento de la proporción aproximada en que se hallan presentes el CO_3Na_2 y el CO_3HN a en la solución electrolítica, en tanto la destrucción de ácido benzoico no sea demasiado grande, o sea, para la porción divergente entre las curvas. Las ecuaciones químicas precedentes nos muestran que en cualquiera de los casos límites (1), (2) y (3) el número de equivalentes de sal sódica (✓) producido es igual al de ácido benzoico formado, y sabemos que el número de equivalentes presentes de CO_3Na_2 C es el duplo de los equivalentes titulables a la fenolftaleína (T): $C = 2 T$. Ahora bien, dado que nos hallamos entre los casos límites (2) y (3), si se producen A equivalentes de ácido benzoico, éstos podrán considerarse distribuidos en A_0 equivalentes correspondientes al carbonato y en A_B correspon-

(✓) convencionalmente incluimos al HONa en el término " sal sódica"

dientes al bicarbonato que se producen conjuntamente, es decir:

$$A = A_0 + \frac{1}{2} B$$

Por lo tanto, y llamando B al número de equivalentes de bicarbonato, tenemos:

$$C = A_0 \quad ; \quad B = A_B \quad ; \quad C = 2 T$$

∴ $A = C + \frac{1}{2} B = 2 T + \frac{1}{2} B$, de donde $B = A - 2T$, y la relación entre equivalentes de bicarbonato y de carbonato de sodio presentes a un tiempo será

$$\frac{\text{bicarb.}}{\text{carb.}} = \frac{A - 2 T}{2 T} \quad (\text{I})$$

Llamando A_m al número máximo posible de equivalentes de ácido benzoico obtenibles y T_m al máximo posible de alcalinidad titulable, será, por lo visto anteriormente, $A_m = T_m$, y dividiendo ambos miembros de (I) por A_m :

$$\frac{\text{bicarb.}}{\text{carb.}} = \frac{A/A_m - 2T/A_m}{2T/A_m} = \frac{A/A_m - 2T/T_m}{2T/T_m}$$

Pero evidentemente $A/A_m = R_{\text{benz.}}$ y $T/T_m = r$.

Por consiguiente:

$\frac{\text{Bicarbonato}}{\text{carbonato}} = \frac{R_{\text{benz.}} - 2 r}{2r}$	(II)
---	------

Como ejemplo, la relación entre equivalentes de CO_3HNa y CO_3Na_2 después de una hora y media de electrólisis resulte, recurriendo a las curvas para hallar los valores "erre" y aplicando la (II):

$$\frac{\text{CO}_3\text{HNa}}{\text{CO}_3\text{Na}_2} = \frac{69,5 - 2 \times 29,0}{2 \times 29,0} = \frac{11,5}{58,0} = 1 : 5,1$$

Es decir, hay unas cinco veces más carbonato que bicarbonato de sodio, o en gramos, unas 3,2 veces más CO_3Na_2 .

3.3.5 Influjo de la variación de condiciones

Habiendo alcanzado un buen conocimiento del curso de la electrólisis del $\Delta^{2,6}$ dihidroftalato disódico en solución acuosa, con electrodos de platino pulido, sin diafragma, a temperaturas comprendidas entre 18 y 31°C, a una intensidad de 0,9 amperios y unos 12 voltios de tensión aplicada, se hace necesario variar estas condiciones con el especial objeto de ver si ello produce algún cambio en el resultado logrado. El conjunto integral de datos relativos a los siguientes ensayos, así como también a los ya descritos, se encuentra reunido en un gran cuadro que figura al final de esta "Parte Práctica".

3.3.5.1. Influencia de i y V. Ensayo N° 18 Se aplicó una tensión de 5,7 voltios (batería de acumuladores sin resistencias intermedias). Como no hay razón para suponer ninguna variación notable de la conductividad mientras no tenga lugar un gran cambio en la teme

peratura, la intensidad de corriente, que en el caso no fué medida, puede calcularse así, comparando vg. con casos anteriores en que $V = 12 \text{ V}$ e $i = 0,9 \text{ A}$;

$$i = 5,7 \frac{0,9}{12} = 0,4 \text{ A.}$$

La operación transcurrió del modo observado a potenciales mayores, si bien visiblemente con más lentitud.

A las tres horas y media se le dió fin y se determinó la alcalinidad titulable a la fenolftaleína en 10 ml del líquido electrolizado, consumiéndose 8,50 ml de ClH N/10 en la valoración, de donde resulta $r = 29 \%$. Este valor, por supuesto, resulta ser bastante inferior al que se obtiene en igual tiempo trabajando a unos 12 V, como se aprecia fácilmente en el gráfico N° 4, en que se ha marcado el punto correspondiente.

Un examen cualitativo del producto formado en este ensayo no demostró ninguna diferencia con los resultados conseguidos a potenciales más elevados.-

Ensayo N° 19 . Es semejante al anterior, pero esta vez el potencial aplicado fué de 8,2 V, obtenido conectando en serie tres lámparas de 20⁰ W. La i toma el valor 0,5 A. La duración fué de 120 minutos. Se obtuvo el resultado cualitativo habitual. El rendimiento en ácido benzoico alcanzó a 58,9 %, por extracción y gra-

vimetría.

Ensayo N° 20. Vemos que 8,2 y 5,7 voltios no son diferencias capaces de cambiar la reacción producida; por ello se efectuó otra experiencia a potencial todavía menor: 4,3 voltios, que se logró intercalando en serie una única lámpara de resistencia elevada. Se dispusieron frascos lavadores con reactivos adecuados, pero no aparecieron productos volátiles nuevos. La duración fué de tres horas, cuarenta minutos. El electrolito se reveló también compuesto de ácido dihidroftálico remanente, ácido benzoico ($R_{\text{benz}} = 32,3 \%$) y muy escasa cantidad de material obscuro; el color de la solución era, en efecto, muy débil.

La producción de CO_2 demoró un tiempo inesperadamente largo en revelarse enturbiando el agua de barita, lo cual nos movió a determinar la alcalinidad titulable para calcular la relación entre CO_2HNa y CO_3Na_2 disueltos. Dicha alcalinidad, calculada como rendimiento en la forma explicada, era de 7,9 ‰; empleando la ecuación II, de la página 56 se tiene:

$$\frac{\text{bicarbonato}}{\text{carbonato}} = \frac{32,3 - 7,9 \times 2}{7,9 \times 2} = 1,04/1, \text{ lo que de-}$$

muestra que una elevada proporción del CO_2 producido no se ha desprendido sino que quedó disuelta en el líquido. Aquella demora

se explica así fácilmente como el resultado del tiempo requerido por una escasa proporción de CO_2 gaseoso(✓) para superar la suma relativamente grande de volúmenes nocivos que posee el conjunto célula-frascos lavadores.

3.3.5.2. Influencia de la densidad anódica de corriente -Ensayo

Nº 21.- La densidad de corriente en nuestra célula es considerablemente distinta según el electrodo que se considere. En efecto la placa de Pt tiene 8 cm^2 de superficie, en tanto que el alambre ($0,5 \text{ mm}^2$ de sección, 6 cm de largo) en la mitad útil, que enfrenta a la placa, sólo mide 75 mm^2 . Según estas áreas, una i de $0,9 \text{ A}$ dará lugar a las siguientes densidades respectivas: 11 A/dm^2 y 120 A/dm^2 . Las electrólisis que hemos visto hasta ahora fueron realizadas a una densidad anódica de 11 A/dm^2 o menor aún. En el ensayo Nº21 se recurrió a la inversión de los electrodos a fin de elevar la densidad a 120 A/dm^2 . Se dispusieron lavadores adecuados para ensayos sobre el gas y se electrolizó en las condiciones habituales.-

Ni en el gas ni en los productos disueltos se encontró nada nuevo. El rendimiento en ácido benzoico fué, en cambio, menor que a 11 A/dm^2 .

(✓-) Puede calcularse el CO_2 desprendido en unos 16 ml , a 0° y 760 mm .

A continuación se reúnen en un mismo cuadro los datos concernientes a dos electrólisis de duración aproximadamente igual y diferente densidad anódica de corriente:

Ensayo	Anodo	Cátodo	c	ϑ	i	ρ anód.	duración	R _{benz}
Nº			%	°C	A	A/dm ²	minutos	%
13	placa	alambre	5	31	0,9	11	240	80,3
21	alambre	placa	5	34	0,9	120	250	44,5

3.3.5.3. Influencia de la temperatura. Ensayo N° 22. Del conjunto de datos reunidos entre todas las electrólisis ya puede verse un aumento del rendimiento en ácido benzoico a temperaturas altas. En particular ello aparece demostrado por el ensayo N° 22, realizado expresamente para estudiar el influjo de este factor. La temperatura se fijó restringiendo mucho el caudal de agua por el serpentín refrigerante.

El resultado cualitativo no difirió de los anteriores. La comparación con el ensayo N° 11 es especialmente ilustrativa:

Ensayo	c	i	danód.	t	θ	R bebz
N°	%	A	A/dm ²	minutos	°C	%
11	5	0,9	11	120	31	74,4
22	5	0,9	11	120	41	87,2

3.3.5.4. Influencia de la concentración de electrolito. Ensayos N° 23 y 24- Los ensayos 1 a 8 fueron realizados con diversas concentraciones de ácido dihidroftálico (- 3;4;5 y 10 %, p/v) y todos tuvieron el mismo resultado cualitativo. Lo mismo con el ensayo N° 23 (c = 20 %). El estudio cuantitativo lo hacemos comparando los ensayos N° 11 y 24, que sólo difieren en la mencionada variable. El cuadro siguiente facilita la comparación:

Ensayo	C	Q	d _{ánod}	i	t	R _{benz.}
N°	%	°C	A/dm ²	A	minutos	%
11	5	31	11	0,9	120	74,4
24	10,5	31	11	0,9	120	65,6

Puede verse que el rendimiento en ácido benzoico es superior a bajas concentraciones iniciales de ácido $\Delta^{2,6}$ dihidro-o-ftálico. El electrolito del ensayo N° 23 se perdió por accidente y no pudo someterse al examen cuantitativo.

3.3.5.5. Influencia del pH- Ensayo N° 25. Las soluciones de dihidroftalato disódico utilizadas en los ensayos hasta aquí descritos se obtenían por neutralización del ácido a la fenolftaléina (color rosado incipiente), o en los casos más cuidadosos, añadiendo la cantidad necesaria calculada de solución de HONa 1 ó 2 N. En todos los casos, pues, se ha comenzado la electrólisis con soluciones de pH algo superior a 7, y luego, por obra del mismo proceso electrolítico, la alcalinidad ha ido aumentando paulatinamente.-

Para estudiar el efecto de un pH ácido sobre la reacción, fué necesario hallar un medio que permitiera conseguir tal pH sin inconvenientes. El agregado de un ácido mineral debe descartarse de inmediato, porque produciría la precipitación del dihidroftálico. El empleo de una solución pura de ácido dihidroftálico presenta el inconveniente de que siendo el ácido muy insoluble en agua, la solución sería demasiado diluída, a menos de operar a muy elevada temperatura. Aumentando la solubilidad con el añadido de alcohol, por ejemplo, se agregaría una sustancia extraña que complicaría el proceso. Por otra parte, la síntesis de Kolbe, que sigue siendo siempre el fin perseguido, procede sobre el anión, y en estos dos últimos casos tendríamos el ácido muy poco ionizado.

Finalmente se nos ocurrió proceder acidulando una solución de dihidroftalato disódico con el mismo ácido dihidroftálico, ésto es,

empleando una suspensión del ácido muy finamente pulverizado en una solución de la sal disódica. La solución, de 30 ml, se preparó con 1,5 gr de ácido (5 %), neutralizado a la fenolftaleína, y una vez colocada en la célula se añadió otro gramo y medio de ácido sólido muy dividido. Agitando bien se disolvió la suficiente proporción de ácido como para decolorar la fenolftaleína y enrojecer el papel de tornasol.

En estas condiciones se comenzó la electrólisis, con una i de 0,5 A y una tensión aplicada de 20 V (el circuito comprendía tres lámparas de 200 V conectadas en serie).

El aparato se había dispuesto con cuatro lavadores para los productos volátiles:

- 1°) mezcla nitrante $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{NO}_3\text{H}$
- 2°) agua destilada, para retener los vapores ácidos anastados del primer lavador
- 3°) reactivo de Baeyer; y 4°) agua de barita.

En el primer momento la zona catódica se coloreó de rojo, pero bien pronto el color desapareció, demostrando la disolución de nuevas porciones del ácido suxénido, lo cual mantenía la acidez del medio.

El cuarto lavador se enturbió pronto, indicando una descarboxilación. Poco a poco fué apareciendo el color pardo característico

de las electrólisis alcalinas anteriores, al mismo tiempo que se notaba la disminución del sólido presente.

A las dos horas la corriente fué interrumpida. No se apreciaron cambios en los tres primeros lavadores. La solución electrolizada continuaba ácida al tornasol, conservaba algo de sólido no disuelto sedimentado y era de color pardo moderado.

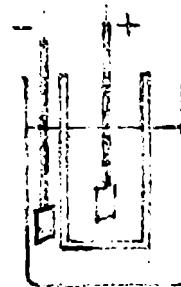
El examen de la solución separada del ácido dihidroftálico suspendido (aprox. 0,12 gr) reveló la presencia de ácido benzoico, escaso material obscuro amorfo y ácido dihidroftálico no transformado. Se habían producido 0,244 gr de ácido benzoico, lo que representa, respecto de todo el ácido posible a partir de los 3 gr. de dihidroftálico utilizado, un rendimiento

$$R_{\text{benz}} = \frac{0,244 \times 168}{3 \times 122} = 11,2 \%$$

En conclusión: en medio ácido no se produce un resultado cualitativamente diferente que en medio alcalino, pero el rendimiento en ácido benzoico es mucho más bajo.

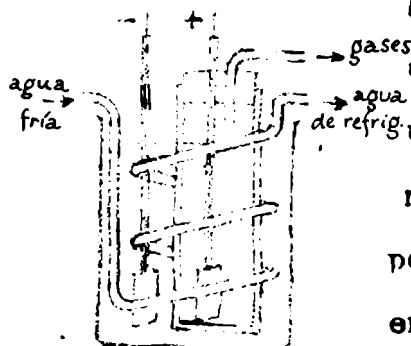
3.3.5.6. Electrólisis con diafragma. Ensayos N° 26 y 27 - El ensayo anterior, manteniendo ácido el medio, ya evita la interacción entre el CO₂ y la solución alcalina, de manera que constituye en cierto modo, un anticipo del transcurso de una electrólisis con empleo de diafragma. No obstante, el conocimiento directo de dicho

transcurso no podía dejarse de lado y por lo tanto se realizaron dos experiencias para adquirirlo. Ninguna de las dos fué efectuada con la célula utilizada hasta aquí, porque su diseño no permite colocar diafragma alguno. En el ensayo N° 26 se usó como célula un vaso de 50 ml, y como diafragma una bujía de porcelana porosa, de paredes finas. Los electrodos eran dos placas cuadradas iguales de Pt pulido, de 1 cm de lado. Como indica el esquema, la solución de dihidroftalato (al 5 % en ácido) fué repartida interior y exteriormente a la bujía. El interno al diafragma era el electrodo positivo, y el cátodo el electrodo de afuera.



-Ensayo 26-

En el ensayo N° 27, la célula, más grande, se dispuso análogamente pero el vaso poroso se cerró con un tapón



Ensayo N° 27.

atravesado por el mango de vidrio del ánodo y por un tubo acodado para desprendimiento de gases; además, el vaso poroso y el cátodo fueron rodeados por un refrigerante helicoidal de vidrio. También en este caso se usó una solución de dihidroftalato al 5 % en ácido dinidroftálico. Ambos ensayos se realizaron con C, ● A de intensidad de corriente.

La electrólisis en el ensayo N° 26 debió ser terminada en breve tiempo por ascenso excesivo de la temperatura. En el segundo caso el control fué mejorado, pero, por ser externo al diafragma tampoco fué muy eficiente. Esta vez el límite fué impuesto por la

polarización de la célula, que se alcanzó pronto debido al volumen reducido del anolito.-

En los dos casos el anolito se presentó pardo oscuro y ácido, con un depósito cristalino. El catolito se había alcalinizado. La sustancia cristaliza separada en el ánodo, convenientemente purificada, probó ser ácido benzoico. En ambos casos el catolito contenía ácido dihidroftálico sin transformar.-

El acentuado color obscuro del anolito demuestra que el material pardo que siempre se forma es producto de oxidación anódica, muy probablemente sobre el ácido benzoico, como ya se ha visto.-

3.3.5.7. Influencia de los electrodos. Ensayo N° 28.- En todas las condiciones experimentadas hasta ahora, los electrodos utilizados eran de platino pulido. Según las experiencias sobre síntesis de Kolbe, efectuadas por Murray y por Peterson (23, 24) tales electrodos son precisamente los más indicados para favorecer la formación de hidrocarburos, siendo los electrodos de hierro los de acción más diferente. Por este motivo realizamos una electrólisis con electrodos de hierro, apartándonos de esta manera lo más posible de las condiciones ya ensayadas.

Se usó como célula electrolítica un vasito de 50 ml. rodeado por un baño circulante de agua fría para refrigerar. Los electrodos eran dos varillas de hierro. El circuito incluía una única

lámpara de 200 W y la intensidad no pasó de 0,8 A (la acumulación de espuma en los electrodos la hacía algo irregular). La solución se fué oscureciendo y despedía pronunciadamente el olor peculiar del hierro sometido a descargas eléctricas. Al término de la operación, el ánodo se había atacado en forma comparativamente intensa y se encontraba cubierto por un " barro" negruzco, parcialmente sedimentado en el fondo. La solución era parda y turbia, y de reacción alcalina.-

Un examen de los productos del ensayo mostró lo siguiente: el " barro oscuro" estaba constituido por óxido férrico hidratado. La solución tenía muy poco CO_2 disuelto y también ácido benzoico en escasa proporción, además del material amorfo ácido de costumbre y de ácido diH-FT.

Por lo tanto, el efecto de la operación ha consistido esencialmente en una descomposición del agua con oxidación del hierro anódico y, secundariamente, del ácido dihidroftálico con producción del compuesto semidescarboxilado habitual.

3.3.5.8 Electrólisis en solvente no acuoso. Ensayo N° 29. La síntesis electrolítica de hidrocarburos es también realizable en solventes no acuosos adecuados, siendo la piridina el más comúnmente utilizado; como ejemplo citaremos la síntesis del bifenilo por Fichter partiendo de ácido benzoico (25).

En estos casos, el mecanismo de la reacción no es exactamente el mismo que en agua, y además de CO_2 se desprende CO en el ánodo. Otra interesante característica es la ausencia de O_2 en el electrodo positivo, evitándose así la posibilidad de reacciones secundarias que este elemento puede causar. Nuestro ensayo fué realizado en la forma que se detalla a continuación.

Con facilidad se disolvió 1,25 gr de ácido $\triangle^{2,6}$ dihidroftálico en 22 ml de piridina purísima y se añadieron 3 ml de dietilamina base con el objeto de salificar y hacer conductora a la solución. Resulta así una solución al 5 % en ácido. El circuito contaba con una única lámpara de 200 W como resistencia. Conectados a la célula se dispusieron tres frascos lavadores con: 1) SO_4H_2 , 1:1 para retener los vapores alcalinos que pudieran resultar arrastrados; 2) mezcla nitrante $\text{SO}_4\text{H}_2 - \text{NO}_3\text{H}$; 3) agua para disolver vapores ácidos procedentes de 2), y cuando hubiera sido desalojado el aire iban a ser colocados otros dos lavadores con reactivo de Bayer y agua de barita. Como ánodo fué utilizada la placa de platino.

Al cerrar el circuito comenzó un muy débil desarrollo de gas en el cátodo, demostrando una acción electrolítica, pero no pudo apreciarse la más mínima formación de gas en el ánodo. Al cabo de unos 25 minutos la célula se había polarizado y la electrólisis se detuvo. La intensidad de corriente se mantuvo siempre muy baja, sin que la lámpara llegara a encenderse.

SE comprende que en tan corto tiempo la cantidad de gas catódico producida haya sido muy escasa y que, por lo tanto, no se notara en los reactivos de los lavadores ninguna modificación. La solución electrolítica presentaba una pequeña cantidad de un sólido cristalino incoloro, formado en la zona anódica. El líquido y el sólido fueron separados y examinados independientemente:

Solución piridínica, alcalina.- Evaporada la piridina en baño maría, quedó un residuo pastoso pardo de reacción ácida, se lo disolvió en agua y dividió en dos partes:

- 1) tratando con HCl en caliente se desprendió dietilamina; por lo tanto dicho residuo debe ser una sal ácida de esta base.
- 2) Agregando ClH a la solución acuosa, se puso lechosa y se separó un precipitado gomoso pardo negruzco.

Cristales, contaminados con la solución piridínica: muy solubles en agua. Se evaporó a sequedad para eliminar la piridina; el residuo se disolvió en agua y trató con HCl en caliente: hubo separación de dietilamina. Acidulando se produjo un precipitado, que fué extraído con éter. Al evaporar el éter quedó un ligero residuo cristalino que tenía olor semejante al ácido benzoico, pero no era volátil; la exigua cantidad disponible dificultó ulteriores ensayos

En consecuencia podemos afirmar que esta experiencia ha sido también negativa para nuestros fines.

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Tabla

Alto: 59

Ancho: 35

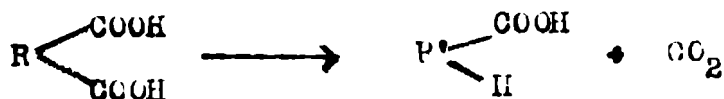
Descripción: Cuadro general de datos numéricos

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

4. INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS.-

Evidentemente, el CO₂ desprendido procede del ácido $\triangle^{2,6}$ dihidroftálico por pérdida de uno de sus dos carboxilos y/^{su}reemplazo por un átomo de hidrógeno



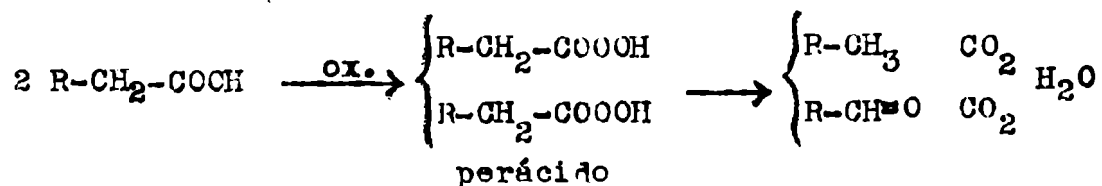
Es fácil notar, sin embargo, que esta descarboxilación no es la de Kolbe, que se esperaba, pues ésta se caracteriza por la reunión de dos restos descarboxilados entre sí (o por la saturación interna recíproca de valencias libres cuando se pierden dos carboxilos en una misma molécula)



El tipo de descarboxilación en que el grupo desprendido es reemplazado por H es, sin embargo, conocido desde 1931, en que Walker y Shukla descubrieron la formación de metano cuando se electrolizan acetatos en determinadas condiciones (8), y ha

sido repetidamente confirmada por Fichter y otros investigadores, que han designado a la reacción con el nombre de sus descubridores.

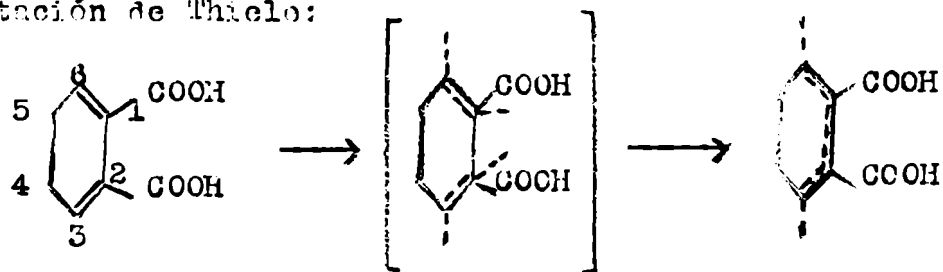
El reconocimiento de que ésta es la descarboxilación que tiene lugar obliga a preguntarse cuál es el origen del H que viene a sustituir al carboxilo perdido. Esta es una cuestión para la que se han propuesto variadas explicaciones, como las siguientes: migración del H del carboxilo al núcleo (lo que en nuestro caso sería inaceptable puesto que la solución electrolizada es casi siempre alcalina); migración de un H del núcleo a la posición del carboxilo; un mecanismo del siguiente tipo, en que el átomo de H provendría de otra molécula de ácido:



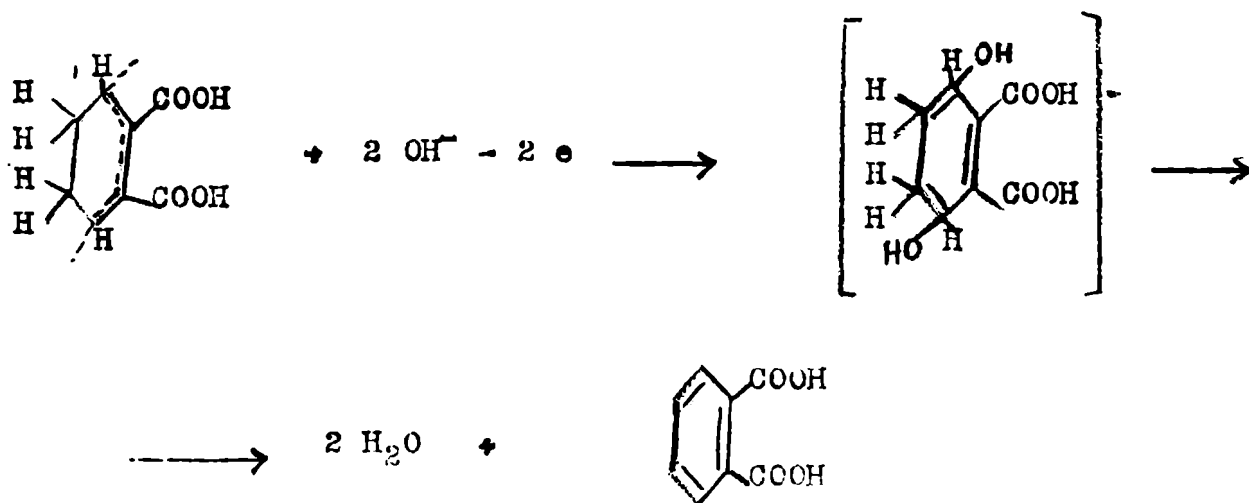
esta complicada transformación es la que prefiere admitir Fichter(26) basándose en su teoría de los peróxidos y perácidos, que él propone como explicación de la síntesis de Kolbe, por analogía con: 1) descomposición térmica de los mismos, 2) la oxidación de los ácidos por el fluor y por el persulfato, y 3) con su oxidación fotoquímica; por último, citaremos la opinión que encuentra en el agua la fuente del H.

La interpretación definitiva de la reacción de Walker y Shukla no está en realidad concluida, como tampoco la interpretación de la misma síntesis de Kolbe, con ser conocida desde hace exactamente un siglo.

Pero la reacción de Walker y Shukla, por sí sola no basta para explicar la transformación del ácido dihidroftálico en benzoico, porque ésta involucra además una oxidación del anillo cicloolefínico a núcleo aromático, la cual podría comprenderse con sencillez recurriendo a la clásica concepción de Thiele sobre ubicación de las valencias residuales en sistemas de dobles enlaces conjugados. En efecto, la molécula del ácido dihidroftálico presenta un sistema de este tipo, y podría dársele la representación de Thiele:

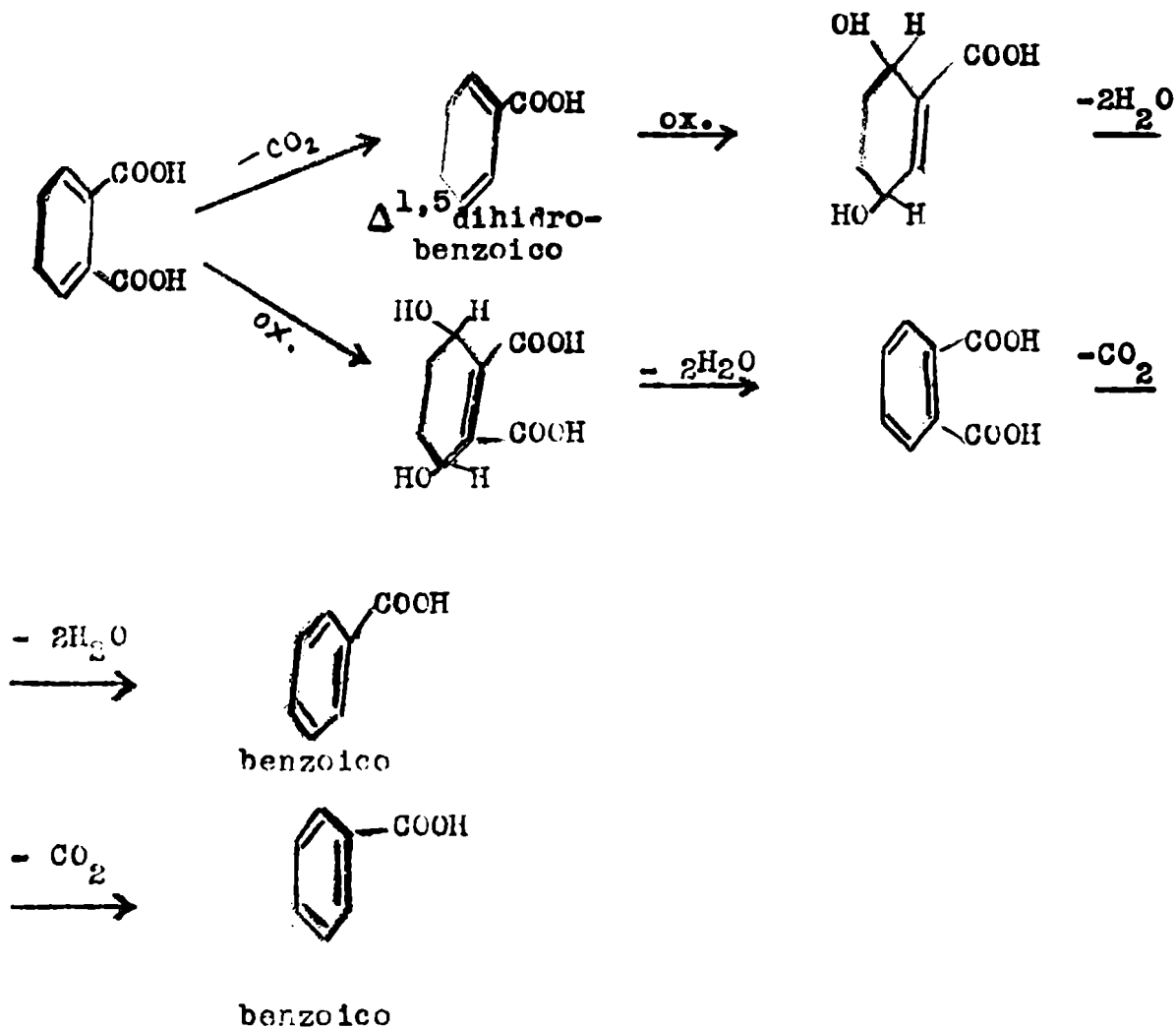


Si ahora suponemos la adición de dos oxhidrilos sobre los restos de afinidad en los átomos de carbono 3 y 6, seguida de una doble eliminación de agua entre los pares vecinos 3-4 y 5-6, con creación de las correspondientes dobles ligaduras, habremos llegado al núcleo aromático:



Esta suposición sobre el mecanismo de la oxidación del ciclo hidroaromático de nuestro ácido amplía ligeramente la adoptada por Van Alphen en 1927. (14). Una prueba de la adición en 3-6 fué obtenida por el mismo Van Alphen al aislar el ácido 3-6 dibromo- Δ^1 hexene-1-2-dicarbónico, como etapa intermedia de la oxidación del dihidroftálico $\Delta^{2,6}$ a ftálico, con Br_2 , en medio acético.

Corresponde observar que el producto aromático final en el esquema adoptado es el ácido ftálico, lo que plantea la cuestión de si la descarboxilación de Walker y Shukla no tendrá lugar sobre este ácido a medida que se produce. Podemos, efectivamente, si se admite que ambas etapas sean sucesivas, asignar al proceso completo dos caminos posibles, según que la oxidación preceda a la descarboxilación o viceversa:



El ácido $\Delta^{1,5}$ dihidrobenzoico no es con certeza conocido aún y por lo tanto no resulta accesible para intentar una aclaración experimental de este problema, pero el ácido ftálico es una de las drogas orgánicas comunes. Ahora bien, la electrólisis de ácido ftálico fué realizada por Rodionow, Levchenko y Zverykina hace algunos años (28), en solución acuosa, con la obtención de productos diversos, entre los cuales aparece el áci-

do benzoico en escasa proporción. No obstante, las condiciones de este trabajo no fueron exactamente similares a las nuestras, porque se realizó con cátodo circulante de mercurio, que evita la formación de H_2 e impide el aumento de la alcalinidad.

Estas razones nos movieron a probar si el ácido ftálico, sometido a electrólisis en el aparato y las condiciones de nuestro trabajo, lleva al mismo resultado que el $\Delta^{2,6}$ di H-FT. El Ensayo (N° 30), se hizo con una solución al 5 % en anhídrido ftálico, neutralizado con KOH, a una intensidad de 0,9 amperios. Pudo comprobarse el desprendimiento de CO_2 durante la operación, el examen de la solución electrolizada, sin embargo, demostró la ausencia de ácido benzoico, aislándose en cambio, un producto ácido no identificado, de P.F. = 189-91° C.

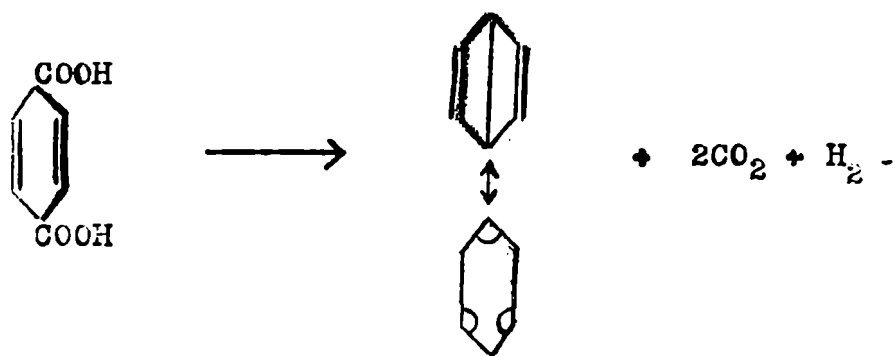
Por lo tanto, debemos concluir que no es probable que el ácido c-hexadienodicarbónico se transforme en benzoico con producción intermedia de ácido ftálico.

No dejaremos de observar que la aparición de ácido benzoico es un resultado ya observado en oxidaciones químicas del dihidroftálico, como lo demostró Baeyer al estudiar su comportamiento frente al ferricianuro de potasio en solución alcalina y bióxido hidratado de manganeso en medio ácido.

En cuanto a la sustancia amorfa oscura, hemos probado que es un producto de oxidación anódica, probablemente sobre el ácido benzoico, y existen en la literatura (26) precedentes que autorizan a imaginar que se forma por condensación de diversos ácidos fenólicos derivados de aquel (salicílico, para - salicílico, 2-4- dioxibenzoico, etc). No deja de resultar sugestivo que abandonando durante un período prolongado una solución de salicilato de sodio, tome un pronunciado color pardo oscuro enteramente semejante al que adquiere el electrolito de nuestras experiencias.

La persistencia del resultado negativo relativo a la obtención de hidrocarburos está de acuerdo con un conjunto de observaciones de diversos investigadores, que pueden sintetizarse en la afirmación de Ruzicka (27) según la cual la síntesis de Kolbe difícilmente se produce cuando los carboxilos involucrados están unidos a carbonos terciarios, como sucede precisamente con los dos grupos ácidos del ácido $\Delta^{2,6}$ dihidro-o-ftálico. Esto aclara la diferencia, a primera vista sorprendente, entre los isómeros $\Delta^{3,5}$ y $\Delta^{2,6}$ dihidroftálico cuando se los somete a electrólisis en condiciones análogas (tanto el trans como el cis $\Delta^{3,5}$ producen benceno), y permite mantener la esperanza de que otros ácidos hidroaromáticos puedan responder satisfacto-

riamente a una investigación como la nuestra, En particular, los ácidos cis y trans $\Delta^{2,5}$ dihidrotereftálicos se presentan libres del inconveniente apuntado, aunque su estructura induce a pensar que el hidrocarburo que de ellos podría obtenerse sería el bencol:



benceno

5. CONCLUSIONES

Se ha investigado si la electrólisis del ácido $\triangle^{2,6}$ dihidro-ftálico produce, por el mecanismo de la reacción de Kolbe, algún hidrocarburo de fórmula C_6H_6 ("isobenceno" o benceno), y se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- 1) En primer lugar, no se observó en ningún caso la formación de ningún "isobenceno" en general, ni del *o*-hexatrieno-1-2-3, ni *c*-hexatrieno-1-3-5 (benceno) en particular.
- 2) El principal producto de estas electrólisis, en solución acuosa, es el ácido benzoico.
- 3) La formación del ácido benzoico resulta de la superposición de una oxidación y una descarboxilación de Walker y Shukla sufridas por el ácido dihidro-*o*-ftálico.
- 4) Secundariamente se produce una materia amorfa, ácida y oscura con toda probabilidad por oxidación del ácido benzoico y condensación posterior.

- 5) En el ánodo se producen O_2 y CO_2 - En el cátodo se desprende H_2 .
 - 6) En ausencia de diafragma, el CO_2 se disuelve parcialmente como carbonato y bicarbonato, con predominio del primero.
 - 7) Se ha estudiado el influjo de diversos factores físicos y químicos sobre la electrólisis investigada.
-

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) : Eduardo Pasquinelli.- An.Asoc.Quím.Arg.,31,181(1943)
- (2) : Aldo Griot.- Influencia de algunas variables en la síntesis del benceno por electrólisis del ácido dihidro (o) ftálico $\Delta^{3,5}$ trans"(Tesis doctoral)Facultad de C.Exactas, Físicas y Naturales B.A.
- (3) : Rafael Matalón.- " Obtención de benceno en la electrólisis del ácido dihidro(o) ftálico $\Delta^{3,5}$ cis) Tesis doctoral- Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. B.Aires.
- (4) : Carlos Falcón- "Estudio sobre la electrólisis del ácido exahidroneftálico" (Tesis doctoral-)Facultad de Ciencias Exactas,Físicas y Naturales Buenos Aires-

- (5) : E. Pasarinelli.- "Sobre algunos isómeros del benceno y su posible obtención por electrólisis", estudio inédito, comunicación privada.
- (6) : G. Wheland .- "The Theory of Resonance" (1944) Ed.
- (7) : G. Runer .- Moeh. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physik. Klasse 337(1932)
- (8) : Walker y Shukla.- Trans. Faraday Soc., 27, 35-38(1931)
- (9) : Adolfo Baeyer.- " Ueber die Konstitution des Benzols", conjunto de trabajos publicado en Liebigs Ann. Chemie (Tomos 245-269).
- (10): Graebe y Bohn - Liebigs Ann. der Chemie, 142, 330 (1867)
- (11): A. Baeyer.- Liebigs Ann. Chem. 269, 152 (1892)
- (12): H. Astié.- Liebigs Ann. Chem., 258, 187 (1890)
- (13): A. Baeyer- Liebigs Ann. Chem., 269, 194 (1892)
- (14): J. Van Alphen.- Réo. Trav. Chim. des Pays-Bas, 47, 169(1928).
- (15): Muthmann y Ramsay- Z. Kr., 17, 80
- (16): Ostwald.- Liebigs Ann. Chem., 269, 193 (1892).

- (17) : Smith.- Ph.Ch.25, 208 & 246
- (18) : Abati y Vergari.- Gazz.Chim.Italiana 39 (II),149(1909).
- (19) : Staff of Hopkin and William Research Laboratory- "Organic Reagents for Organic Analysis ",pag. 53.-
- (20) : "Scott's, S₄andard Methods of Chemical Analysis",pág.362
- (21) : J.Ind. Eng. Chem.,3,76 (1911)
- (22) : Analyst. 70,301, 4/945.
- (23) : Murray.- J.Chem.Soc. 61, 10 (1892).
- (24) : Petersen.- Z.Physik.Chem.,33, 90 & 295 & 698 (1900)
- (25) : Fr.Fichter y Stenzl.- Helv. Chim.Acta,22,970 (1939)
- (26) : Fr.Fichter-Bull.Soc.Chim.France, 5 (1),1585 (1934)
- (27) : Bull.Soc. Chim.France, 5 (1), 1606 (1934).
- (28) : Rodionow, Levchenko y Zvorykina.- Bull.Soc. Chim.Fr.,IV;
463 (1937).

