

Tesis de Posgrado

Obtención electrolítica de Para-aminofenol

González, Jorge Ernesto

1954

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:

González, Jorge Ernesto. (1954). Obtención electrolítica de Para-aminofenol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0804_Gonzalez.pdf

Cita tipo Chicago:

González, Jorge Ernesto. "Obtención electrolítica de Para-aminofenol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1954.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0804_Gonzalez.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

" OBTENCIÓN ELECTROLÍTICA DE PARA-AMINOFENOL "

Tesis presentada para optar al
título de Doctor en química
por

JORGE ERNESTO GONZALEZ

Tesis! 1954

- 1 9 5 4 -

Dedico este trabajo a todos los que han hecho posible su realización y especialmente al Dr. Furio Blasich, al Ingeniero Rodolfo Ortiz y al Ingeniero Carlos Herren.

AGRADECIMIENTO

Al Dr. Reinaldo Vancosai, por su padrinazgo;
y al Director de Atamor, Dr. Ladislao Reti, que hace
de la compañía que dirige una verdadera Universidad
de la Técnica y Ciencia aplicadas.

REDUCCIÓN ELECTROLÍTICA DE PARA - AMINO FENOL

El trabajo siguiente se divide en:

A) Parte Teórica:

- 1) Definiciones. Introducción electroquímica y termodinámica del tema.
- 2) Estudio de las variables más importantes en las reducciones electroquímicas: electrodos, densidad de corriente, catalizador, temperatura, sobrevoltaje, etc.
- 3) Estudio de la densidad de corriente y su influencia en las electroreducciones.
- 4) Propiedades químicas del para-amino fenol y del sulfato de para - amino fenol.

B) Parte experimental.

- 1) Se describe el circuito, aparatos y celda electrolítica usados en los trabajos de laboratorio.
- 2) Parte analítica: se describen las posibilidades analíticas y se adopta un método analítico para las mezclas de nitrobenzeno, para-amino fenol y anilina en un medio sulfúrico fuerte.
- 3) Se estudian distintos métodos de electroreducción siguiendo la literatura. Se propone un nuevo método que consiste en emplear un electrolito cuya concentración en ácido sulfúrico ayuda a mantener emulsificado al nitrobenzeno,

haciendo más fácil la reducción del mismo.

4) Se describen ensayos de planta piloto.

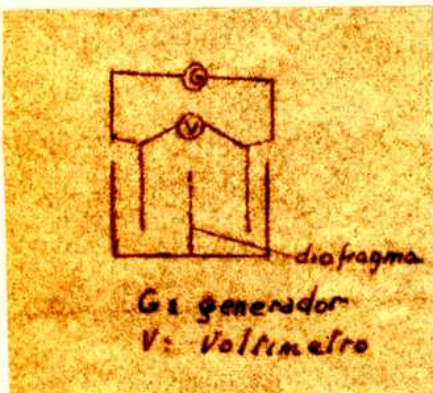
PARTE TEORICA

DEFINICIONES

Sobrevoltaje: La diferencia entre el potencial de electrodo requerido para el pasaje de la corriente y su valor reversible se llama sobrevoltaje.

Potencial de electrodo: mide la diferencia de potencial entre solución y electrodo. No depende más que del metal y de la solución. No depende de la celda ni de la forma del electrodo.

Caída de potencial en la celda: depende de los potenciales de electrodo y de la resistencia interna del electrolito y diafragma. El voltímetro señala la caída de potencial en la celda, que consta de dos partes: la diferencia de potenciales de los electrodos y la caída óhmica de potencial debida a electrolito y diafragma.



G: generador
V: Voltímetro

$$\Delta V = E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}} + IR_i \quad (R_i = \text{resistencia interna de la celda}).$$

Para medir el potencial de electrodo ($E_{\text{ánodo}}$ o $E_{\text{cátodo}}$) se necesita un

electrodo de referencia. Si se tienen los valores de los potenciales reversibles para tener el valor real del potencial del electrodo se le debe sumar al potencial reversible el sobrevoltaje, que se encuentra en tablas.

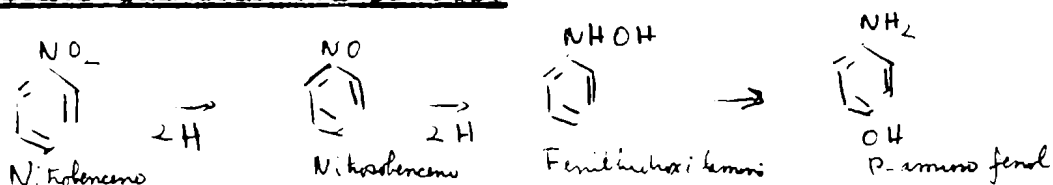
Entonces la caída real de potencial en la celda, que es la que se mide con el voltímetro, es igual a la suma de los potenciales reversibles de los electrodos, más la caída IR a través de la celda, más el valor del sobrevoltaje en los dos electrodos.

$$\Delta V = E_{\text{ánodo}}^{\circ} - E_{\text{cátodo}}^{\circ} + IR_i + E_{\text{sobrevoltaje}} \quad E^{\circ} = \text{potencial reversible del electrodo}$$

La fuerza electromotriz que produce el generador para una electrólisis se descompone en dos partes: caída de potencial en el circuito externo y caída de potencial en el circuito electrolítico.

$$F.E.M. = IR_{\text{externa}} + \Delta V$$

Reacciones químicas del proceso



Las dos primeras reacciones ocurren por reducción electrolítica en el cátodo, y por eso consumen corriente. La reacción final de reordenación a p-amino fenol es únicamente química, y toma lugar en presencia de ácido sulfúrico concentrado, y no consume corriente.

Eficiencia de corriente.

Se define como cantidad obtenida del producto dividida por la cantidad teórica, calculada ésta en base a la cantidad de corriente que pasó.

Entonces, si bien teóricamente se necesitan 96.500 Coulombs para separar 1 equivalente de una sustancia, se ve que realmente se necesita más. Las causas más importantes de pérdidas de eficiencia de corriente son las siguientes, (de acuerdo a Creighton y Koehler "Electrochemistry" Tomo 1, pág. 25): 1) Reacciones secundarias en electrodos. 2) Pérdidas mecánicas de los productos de la electrólisis.

Termodinámica y energética del proceso.

Trataremos de calcular teóricamente la energía requerida para producir p-aminofenol a partir de nitrobenzeno por métodos electro-líticos.

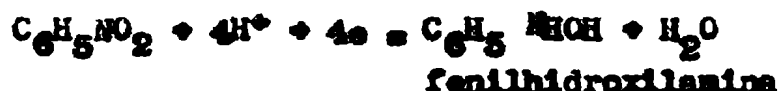
Consideraremos, de acuerdo a nuestras experiencias, un cátodo de plomo y ánodo de platino liso.

En el ánodo tenemos como reacción principal:



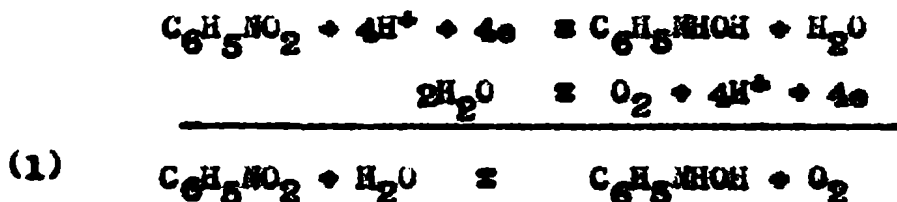
El potencial del electrodo de oxígeno es conocido, y por aplicación de la ecuación de Nernst se llega a su valor reversible. Glasstone ("Introduction to Electrochemistry") pág. 243 y 353-442 de la edición 1949) da como valor - 0,401 volts.

En el cátodo tenemos como reacción principal:



el potencial de electrodo para este sistema no lo conocemos. Trataremos de deducir el valor del potencial reversible, basándonos en datos termodinámicos.

Sumando las dos ecuaciones anteriores tenemos:



Hemos considerado aquí que el producto de la reacción es la fenil-hidroxilamina, ya que es ésta la que se produce primeramente por

acción de la electrólisis. La formación de p-aminofenol es posterior, y es un cambio únicamente químico.

Si conocemos el cambio de energía libre del proceso global (1), se podrá conocer la energía mínima requerida para la reducción del mol de nitrobenzeno.

Recordemos que el cambio de energía libre (ΔF) de un proceso es una medida del trabajo neto en un cambio isotérmico e isobárico que es reversible. (Trabajo neto que realiza un sistema es el trabajo distinto que al debido a cambios de volumen).

En una dirección del proceso el ΔF mide el trabajo máximo útil que puede ser librado como resultado del cambio; y en la otra dirección del proceso mide el trabajo neto mínimo requerido para realizar el cambio. Si el proceso se realizara irreversiblemente el trabajo será menor en una dirección y mayor para la otra.

Entonces de la ecuación (1) podemos calcular ΔF , por las tablas:

$$(2) \Delta F = F_{\text{fenilhidroxilamina}} + F_{O_2} - (F_{C_6H_5NO_2} + F_{H_2O})$$

donde F_{H_2O} p. ej. representa la energía libre del agua.

Calculado ΔF sabemos que está vinculado al potencial de la pila reversible por:

$$- \Delta F = 96.500. N. \Delta E. \quad (\text{en joules})$$

$$- \Delta F = 23.066. N. \Delta E \quad (\text{en calorías})$$

donde N : electrones en juego

ΔE = fuerza electromotriz de la pila reversible.

Es decir que al conocer ΔF podemos hallar enseguida la fuerza electromotriz que tiene el sistema usado en nuestra celda, si

éste se comportara reversiblemente.

Además sabemos que $\Delta E = E_1 - E_2$ donde E_1 es el potencial del ánodo, ya conocido, y E_2 el potencial reversible del cátodo, que es lo que queremos encontrar.

De las tablas tenemos:

$$F_{C_6H_5NO_2} = - 36.800$$

$$F_{C_6H_5NH_2} = - 12.000$$

$$F_{H_2O} = - 56.694$$

$$F_{O_2} = 0$$

y por la ecuación 2, tenemos:

$$\Delta F = - 12.000 + 0 - (- 56.694 - 36.800) = 81,5$$

y de aquí:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = - 0,4 - x = - \frac{\Delta F}{nF} = \frac{81,5}{4.23.06} = - 0,9$$

$$- 0,4 - x = - 0,9 \quad x = 0,5 = \text{Potencial reversible del cátodo.}$$

Así podemos conocer el potencial del cátodo, que sería el potencial real si el sistema se comportara reversiblemente.

Debemos señalar que ΔE obtenido anteriormente a partir de las energías libres sería estrictamente aplicable a la celda si en ella las sustancias actuaran con un valor de su actividad igual a la unidad. La relación que existe entre los potenciales reversibles cuando las actividades son igual a uno y cuando no lo son, está dada por la ecuación:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_{oxidante}}{A_{reductores}}$$

Para el caso de nuestro cátodo tenemos que su potencial reversible sería:

$$E = 0,5 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{C_6H_5NO_2} \cdot a_{H^+}^4}{a_{C_6H_5NHOH}} \quad \vee \quad 0,5 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{C_{C_6H_5NO_2} \cdot C_H^4}{C_{C_6H_5NHOH}}$$

Además tampoco hemos considerado los valores reales de la energía libre de las sustancias en el estado en que se encuentran en la celda: el $C_6H_5NO_2$ está en parte disuelto en el electrolito, la fenilhidroxilamina se encuentra disuelta en el electrolito. Tendríamos que considerar el cambio de energía libre de las sustancias al disolverse para hacer más exacto el cálculo.

La caída real de potencial en la celda es igual a la suma del potencial reversible de los electrodos más el valor del sobrevoltaje en los mismos, más la caída IR a través de la celda.

La caída IR en la celda dependerá de la corriente que pase y de la resistencia de la celda. Esta resistencia dependerá de la composición del electrolito, temperatura, forma y tamaño de los electrodos, forma de la celda. En la celda usada para las experiencias de planta piloto podemos darle a IR un valor de 1,5 volts como mínimo ya que tiene dos diafragmas, y en ellas la caída de voltaje es considerable.

Considerando que en el ánodo se tiene O_2 , y según las tablas se sabe que el sobrevoltaje del O_2 sobre el electrodo de platino liso tiene un valor igual a 0,45 volts podemos considerar que el ánodo interviene en un potencial de $0,4 + 0,45 = 0,95$ volts.

Como valor aproximado podemos dar al cátodo un sobrevoltaje de 0,5 volts, interviniendo el mínimo entonces con un potencial de 1 volts.

La caída de voltaje total en la celda sería entonces:

$$\Delta V = 0,95 + 1 + 1,5 = 3,45 \text{ volts.}$$

Como en la reducción electrolítica siempre escapa algo de hidrógeno y ocurren ciertas reacciones secundarias, se puede admitir una eficiencia de corriente de 67% (1) y entonces considerar que para producir un mol de fenilhidroxilamina necesitamos 6 Faradios en vez de 4.

$$\text{Energía} = \text{Coulombs} \times \text{volts} = 6.96,500. 3.45 = 2.10^6 \text{ joules}$$

$$1 \text{ joule} = 2,778. 10^{-7} \text{ kilowatt-hora}$$

Para obtener 1 Kg de para aminofenol se necesitaría:

$$\text{kilowatt-hora} = \frac{2.10^6 \cdot 2,78.10^{-7} \cdot 10^3}{109,12} = 5,1 \text{ kilowatt-hora}$$

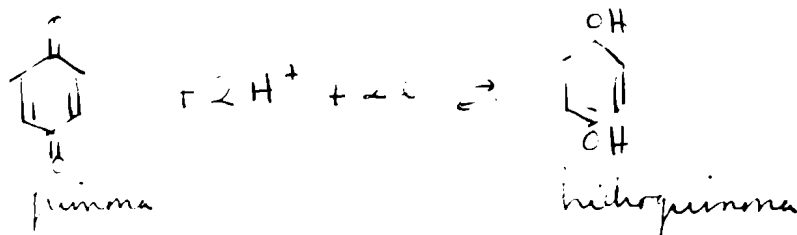
Generalidades sobre reducciones orgánicas

Cuando una corriente continúa pasa a través de una solución, ocurren procesos de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo. Los iones positivos toman electrones en el cátodo mientras que los iones cargados negativamente desprenden electrones en el ánodo. Los electrones pueden también ser tomados por compuestos orgánicos que pue-

(1) Ese valor de 67% se acerca al valor máximo de la eficiencia de corriente obtenido en nuestras experiencias.

den o no estar ionizados.

Por ejemplo:



En este caso especial del sistema quinona-hidroquinona el potencial que toma un electrodo metálico al sumergirse en una solución con las dos sustancias está dado por la fórmula de Nernst generalizada:

oxidante + ne \rightleftharpoons Reductor donde n es n° de electrones en juego

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{(Red)} \quad \text{y que para nuestro caso sería:}$$

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{quinona}}}{C_{\text{hidroquinona}}}$$

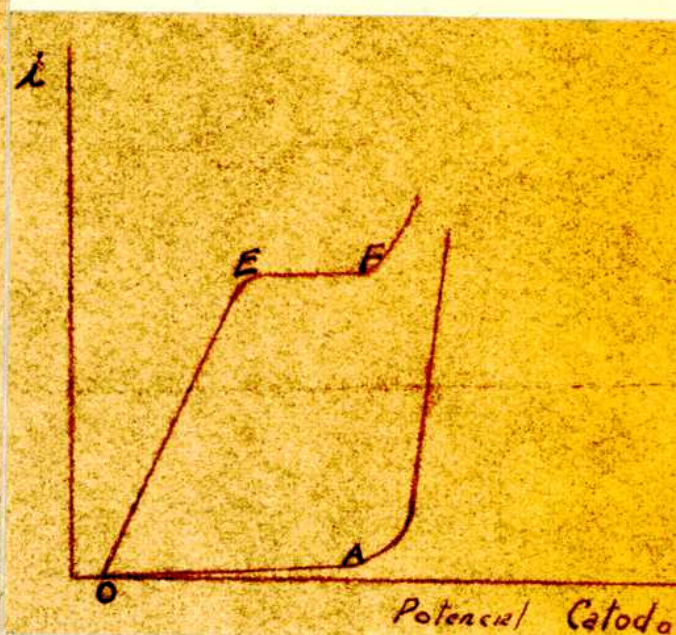
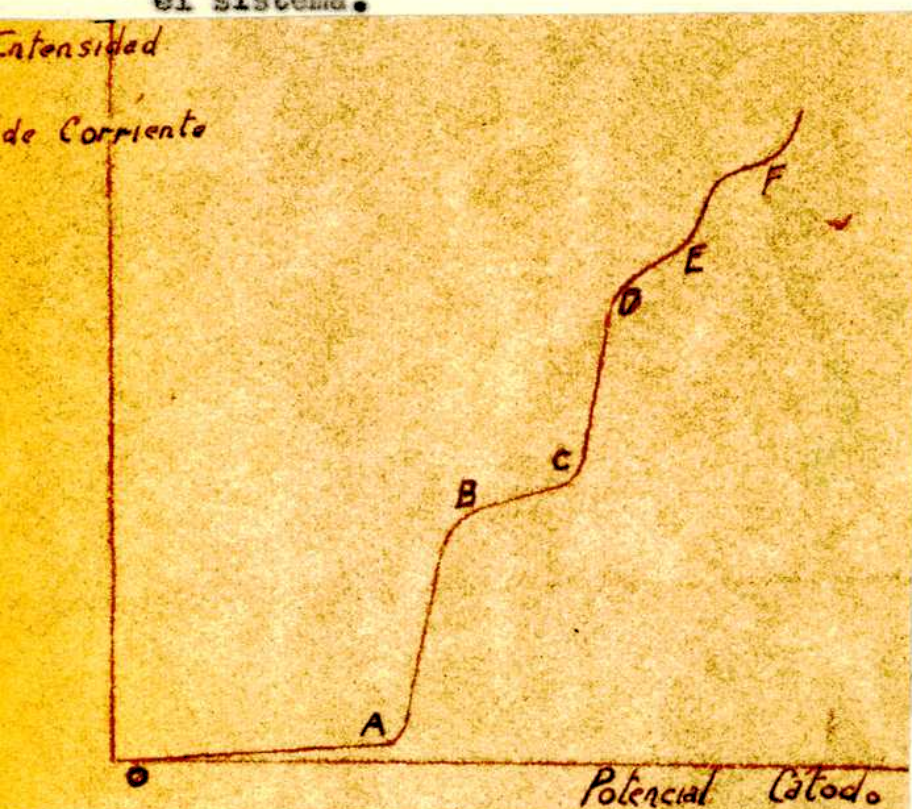
Cuando un sistema cumple con esta fórmula se dice que es reversible. Pero en la mayor parte los sistemas de sustancias orgánicas no dan un potencial definido que dependa sólo de las cantidades relativas de forma oxidada y reducida de acuerdo a la ecuación anterior.

Si un electrodo de platino es colocado en una mezcla de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ adquirirá un potencial, pero su valor dependerá más de la acidez o alcalinidad, o del solvente, y del proceso previo sufrido por el electrodo, que de las concentraciones relativas de $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Ninguna relación se estableció aún del potencial de cátodo

en un sistema irreversible (función del electrolito, del material catódico, del sistema depolarizante y de la velocidad de llegada del depolarizador al cátodo).

Si trazamos la curva de intensidad de corriente en función del potencial de cátodo tenemos una curva con varios escalones, según el sistema.



Estas curvas se obtienen usando macroelectrodos. Con microelectrodos se obtienen curvas polarográficas.

El tramo OA es común a todas las curvas corriente-voltaje de todos los sistemas:

Cuando se aumenta el voltaje aplicado a una celda y el potencial de cada electrodo se mide, se obtiene esa curva. En A la corriente tiene un valor prácticamente cero. Allí a partir de A empieza a aumentar la corriente, y es el potencial en ese punto llamado potencial de descarga o reducción; los electrones son tomados por el metal

que se deposita o la sustancia que se reduce.

Volviendo a la fig. 1, en A empieza la reducción del $C_6H_5NO_2$. Los electrones que llegan al cátodo son tomados por el $NO_2C_6H_5$ que pasa a $NO_2C_6H_5$. En B ocurre una inflexión debido a que por más que se aumente el voltaje la intensidad no puede aumentar, ya que llegó al límite determinado por la concentración del $NO_2C_6H_5$. La intensidad de corriente en la meseta es la llamada intensidad de corriente de difusión para el $NO_2C_6H_5$ en su primera etapa de reducción. Como se entiende esa corriente de difusión depende de la velocidad de difusión del $NO_2C_6H_5$, ya que en el caso de sustancias orgánicas no ionizadas no existe migración eléctrica (por el campo eléctrico).

En C aumenta de nuevo bruscamente la intensidad de corriente, ya que empieza una etapa posterior de reducción: $C_6H_5NO + 2H^+ + 2e \rightarrow C_6H_5NH_2$.

En E se produce la variación debida a la etapa de reducción hasta anilina. En F se tiene la inflexión debida a la descarga del hidrógeno ($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$).

De acuerdo a esta curva se ve que no conviene pasar de cierto voltaje para que, en el caso del $NO_2C_6H_5$, la reducción se haga hasta la etapa deseada. En la etapa de la reducción de la fenil hidroxilamina a anilina, esta reacción compite con su reordenación. Para favorecer la reordenación, se trabaja en condiciones favorables de acidez, y se controla el voltaje del cátodo que no pase de cierto valor.

En la curva superior de la fig. 2 se observa la diferencia que existe cuando en la celda hay una sustancia capaz de ser reducida (depolarizador) y cuando no existe. Entre O y F la sustancia orgánica es reducida con un rendimiento de corriente de 100 % ya que no ocurre

ninguna otra reacción que gaste electrones. En F para arriba, empieza el desprendimiento de hidrógeno y la eficiencia de corriente cae.

En las páginas siguientes estudiaremos las variables más importantes en las reducciones electroquímicas orgánicas: electrodo, densidad de corriente, catalizador, temperatura, sobrevoltaje.

También estudiaremos en detalle la densidad de corriente y su influencia en las electro reducciones.

ELECTRODOS

En las técnicas de las reducciones orgánicas tiene gran importancia el material del electrodo que se usa: De acuerdo a éste puede ocurrir una reacción con preferencia a otra. Así se ve que usando cátodo de platino para la electroreducción del nitrobenzeno, se obtiene una cantidad de anilina menor que usando en las mismas condiciones un cátodo de plomo.

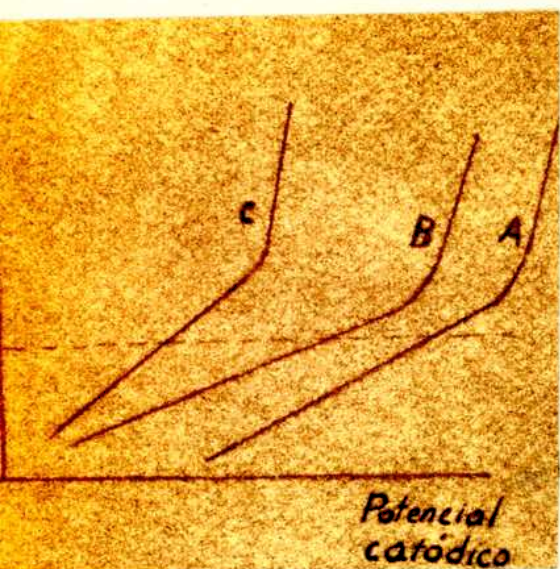
En el caso de las reducciones, el factor que determina la eficacia del cátodo es el sobrevoltaje del hidrógeno en el material del cátodo que se estudia.

Recordemos que el voltaje necesario para descomposición de un electrolito, varía con la naturaleza de los electrodos con que se electroliza.

Así es que un voltaje mayor se necesita para descomponer una solución de ácido sulfúrico entre un ánodo de platino y cátodo de plomo que entre dos electrodos de platino. Esto se debe a que más trabajo debe ser gastado para liberar hidrógeno de un cátodo de plomo, que del de platino. La diferencia entre el potencial de electrodo y su valor termodinámico de equilibrio, se llama el sobrevoltaje en el electrodo, según dijimos en pág. 1.

El sobrevoltaje aumenta con la densidad de corriente y decrece con el aumento de temperatura.

En nuestro problema de reducciones orgánicas, se debe vigilar y conocer el sobrevoltaje del hidrógeno sobre el cátodo que se usa.



Así vemos que para una misma densidad de corriente, tenemos valores distintos del potencial del electrodo según su material, y así variará el poder reductor del mismo.

En la figura se ve que de los tres metales A, B y C, el A es el que tiene mayor sobrevoltaje de hidrógeno, y así un potencial más alto es alcanzado con A antes que la evolución de hidrógeno comience.

Además vemos que para una misma densidad de corriente el metal A, que tiene mayor sobrevoltaje en hidrógeno, tiene un potencial catódico mayor, o sea que el cátodo es más negativo. Y de acuerdo a las teorías del sobrevoltaje el potencial del cátodo es proporcional a la presión electrónica: para un mismo electrodo diferentes potenciales catódicas corresponderán a diferente presión electrónica.

Entonces de acuerdo a lo anterior una reducción electrolítica a una dada densidad de corriente, será más enérgica con cátodos de alto sobrevoltaje en hidrógeno.

Estas consideraciones son importantes en el caso de reducciones de nitro compuestos. Usando mercurio, plomo, estaño o zinc como cátodos, que son metales de alto sobrevoltaje se obtiene alto rendimiento en aminas. En cambio con materiales de bajo sobrevoltaje tales como níquel, platino, o carbón se obtienen los productos intermedios de la reducción.

Nuestras experiencias se han hecho con cátodos de platino y de plomo, en su mayor parte. También hicimos algunas experiencias con cátodos de metal Monel, siguiendo las tendencias de la literatura que

aconseja esta aleación de níquel para la reducción de nitro derivados.

Usamos cátodo de platino en las primeras experiencias, siguiendo el método de Gatterman: electrólisis usando como cátodo el nitrobenzeno disuelto en ácido sulfúrico concentrado.

La mayor parte de las experiencias las hicimos con cátodo de plomo, pues a pesar de que este metal tiene sobrevoltaje alto de hidrógeno y por lo tanto tiene tendencia a la formación de anilina, la cantidad de ésta se puede reducir a un mínimo controlando las siguientes variables: densidad de corriente, catalizador, temperatura.

Estas variables actúan con respecto al sobrevoltaje del siguiente modo:

Para cada densidad de corriente del cátodo existe un valor único del potencial del cátodo (a temperatura y concentración constantes) y así se ve que a mayor densidad de corriente mayor sobrevoltaje. Existe la relación:

$$E_p = \text{sobrevoltaje catódico} \quad E_p = a + b \ln I$$

$$\left. \begin{array}{l} a \\ b \end{array} \right\} \text{ constante}$$

En cuanto a la temperatura se sabe que a mayor temperatura el sobrevoltaje disminuye. Por eso trabajamos con cátodo de plomo conviene electrolizar a temperaturas altas.

En cuanto a los catalizadores se sabe que la energía reductora de un cátodo de plomo o cobre puede ser disminuida por adición de polvos de arsénico o bismuto.

Después hemos usado como catalizador solución de sulfato de cobre en las primeras experiencias. En las últimas experiencias y en las realizadas en escala de planta piloto usamos sulfato de cobre sólido. El motivo de este cambio se verá más adelante.

Hemos adoptado el sulfato de cobre siguiendo las referencias a la Patente Alemana 295,841 del año 1915, que trae Glasstone, "Electrolytic oxidation y reduction".

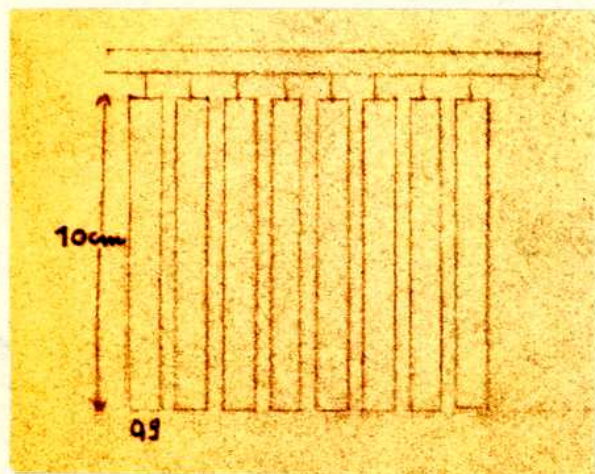
La influencia de la adición de sales metálicas sobre los rendimientos, está comprobada experimentalmente desde hace mucho.

Teóricamente esta influencia es fácil de explicar cuando, agregando por ejemplo sales de mercurio o de otro metal de alto sobrevoltaje, se aumenta el poder reductor de un cátodo, al depositarse sobre el cátodo los iones de las sales agregadas.

Pero este criterio no explica la influencia de otras sales. Entonces se dice que las sales agregadas actúan por influencia química, sobre el producto a reducir o sobre uno de los productos intermedios.

Forma de los electrodos usados. Su preparación

En las experiencias de laboratorio usamos un electrodo de platino formado por ocho tirillas de 10 x 0,9 cm. La varilla que soporta las tirillas era de aluminio ebonitado.



Los gases de la electrólisis, en especial los que proceden del ánodo, atacan superficialmente a la varilla, sobre todo si no se arrastran los gases con ventilador. Las tirillas de platino, que eran ocho por electrodo, tienen 0,9 cm de ancho por 10 cm. de largo.

En cuanto al electrodo de plomo se usaron varios, y de distintos tamaños. En las primeras experiencias el electrodo de plomo

que funcionaba como cátodo se usó sin perforaciones, pero después que se observó que la agitación era imprescindible para que ocurriera reducción eficiente del nitrobenzeno, se le hicieron al plomo perforaciones.

Las perforaciones sirven para establecer mejores corrientes de convección forzada en la agitación, ayudando y aumentando el contacto del nitrobenzeno con el cátodo.

Los electrodos deben conservarse limpios y antes de empezar una electrólisis debe verificarse que lo están.

Al electrodo de platino después de terminada la electrólisis se lo enjuaga con agua. La limpieza del electrodo de platino es siempre más fácil que la del de plomo, aunque el platino haya funcionado como cátodo. En los casos en que la materia orgánica no fuera fácil de separar, se calcina al rojo la parte sucia del electrodo.

Al electrodo de plomo previamente a la electrólisis, lo lavamos con ácido nítrico al tercio, después se lo raspaba en papel de lija. Al finalizar la electrólisis, el cátodo de plomo queda oscurecido con la materia orgánica. Se lo lava bien con agua para arrastrar el p-aminofenol que queda adherido a las paredes, se lo raspa con una varilla o espátula, y para finalizar el lavado se lo trata con una solución concentrada de soda cáustica.

La literatura aconseja para preparar electrodos de plomo para reducciones, el procedimiento de Tafel, en donde al plomo se lo hace funcionar como ánodo. Consiste en usar al cátodo de plomo como ánodo durante cinco minutos, colocándolo en un electrolito que es ácido sulfúrico al 20 %, y usando como cátodo una lámina de plomo. Una ^{capa} de óxido de plomo de color marrón se forma sobre la superficie del plomo.

Después la polaridad es cambiada y otra vez la corriente fluye por cinco minutos. Así el óxido de plomo es reducido a plomo esponjoso metálico. Este ciclo es repetido. Al final del segundo ciclo se comienza un tercero, pero el cátodo de plomo es dejado en la forma oxidada. Se lava con agua destilada y ya sirve para ser usado en la reducción.

Usando este método y el anterior (lavado con ácido nítrico y raspado por papel de lija), no hemos visto diferencias en la electrólisis en cuanto a su rendimiento.

También hicimos experiencias usando grafito como ánodo. Empleamos una barra cilíndrica de grafito con conexiones para los cables.

No dió resultado el grafito, debido a que se forma anhídrido carbónico y óxido de carbono por oxidación anódica, y este ataque causa una disgregación rápida del grafito.

En general son pocos los metales que resisten la acción corrosiva del ácido sulfúrico cuando actúan como ánodos.

También usamos la aleación *Monel* como cátodo. En este electrodo al finalizar una electrólisis se observan cristales verdes muy pequeños de sulfato de níquel, que indica que existe cierto ataque aunque pequeño del metal *Monel*.

Se debe insistir sobre la necesidad de que los electrodos estén limpios durante la electrólisis, para aumentar rendimientos.

Los productos secundarios de la electrólisis forman sobre el cátodo una capa resinosa perjudicial, especialmente si se piensa que esa capa impide el contacto íntimo del nitrobenzeno con el cátodo y que forma una aislación eléctrica que aumenta enormemente la resistencia de la celda.

DENSIDAD DE CORRIENTE : SU DEFINICION Y LIMITACIONES PRACTICAS

En Física se define la densidad de corriente, como la corriente de amperes que fluye a través de un conductor dividida por el area de la sección transversal del mismo, o sea que es la corriente por unidad de area transversal del conductor.

En Electroquímica se le da gran importancia a la superficie del electrodo y así se habla de la densidad de corriente en el cátodo o en el ánodo.

Se considera que la densidad de corriente es igual al número de amperes dividido por la superficie del ánodo o cátodo sumergida en la solución, o sea el número de amperes por unidad de superficie del electrodo. Se expresa en Amperes por dm^2 , y en algunos libros técnicos amp.- por pie cuadrado.

$$(1 \text{ amp./dm}^2 \approx 9,3 \text{ amp./ ft.sq })$$

La definición electroquímica de densidad de corriente tiene muchas limitaciones, ya que no considera la forma del electrodo ni la distribución de las líneas de fuerza del campo eléctrico.

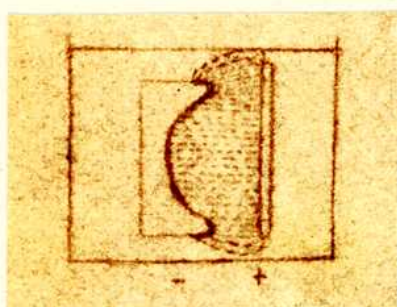
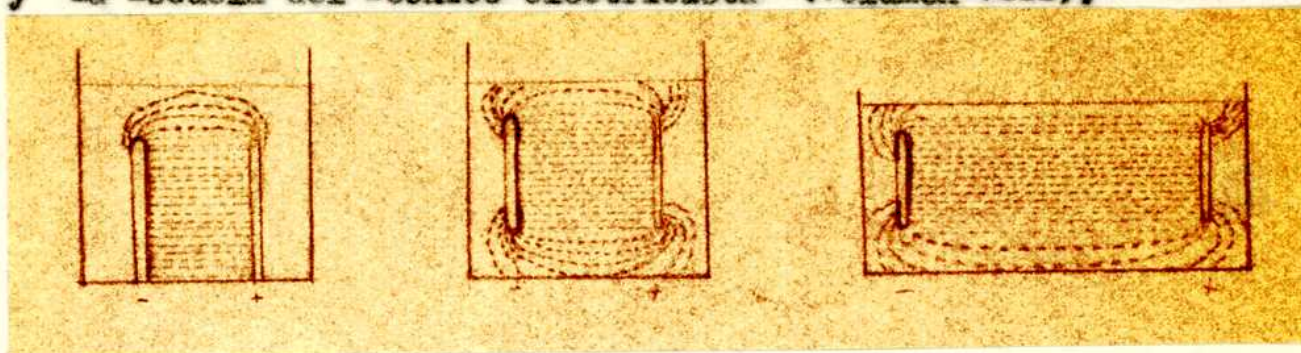
El campo eléctrico varía según la geometría de la celda; así el campo alrededor del ánodo cilíndrico de la figura es distinto según haya o no dos cátodos:



La zona sombreada representa el campo eléctrico.

De igual manera veamos el campo eléctrico en otros electrodos, de acuerdo a Engelhardt (Handbuch der technischen Elektrochemie)

y "La Escuela del Técnico electricista" (Volumen VIII).



De acuerdo a estas figuras se observa como varía el campo eléctrico, de acuerdo a las distintas formas de electrodos, y que la densidad de corriente (número de líneas de fuerza por unidad de superficie) no es igual en toda la superficie del electrodo. En el cátodo el trazo grueso indica el precipitado metálico, si se deposita algún ión metálico, o el desprendimiento de H_2 . Así vemos que en las puntas, por ejemplo, hay mayor precipitación de metal, lo que influye mucho en galvanoplastia, o hay mayor descarga de H^+ lo que influiría en electroreducciones orgánicas.

También se ve que la densidad de corriente y con ello el desprendimiento de H_2 o deposición de metales, es tanto más regular cuanto mayor es la separación de los electrodos.

La influencia del campo eléctrico se comprende bien cuando se piensa que la cantidad total de corriente que pasa, es proporcional a la suma de las velocidades del catión y del anión. Y esta velocidad es igual a:

$$v = E \cdot k$$

$k =$ movilidad iónica (Bruhat, Electricité, pág. 252)
 $E =$ Campo eléctrico

Así se ve que la velocidad iónica es proporcional al valor

del campo eléctrico. Ahora bien, los iones son llevados al electrodo por transporte iónico y por difusión. La forma del campo influye enormemente sobre el transporte iónico.

Todo lo anterior indica la importancia que tiene la forma y distribución en la celda de los electrodos.

En los datos experimentales se ve que recién comienza desprendimiento de H_2 , cuando se trabaja con una solución de ácido sulfúrico al 50 % cuando se sobrepasa una densidad catódica de corriente de 3,4 amp./cm².

En los datos nuestros vemos que mucho antes de llegar a esa densidad, existe desprendimiento de H_2 . Lo que pasa es que nosotros calculamos la superficie total del cátodo y ella es mucho mayor que la superficie activa para la electrólisis. En las partes del cátodo donde no se cierran líneas de fuerza, los iones H^+ que se descargan, llegan únicamente por difusión y se comprende que llega mucho menos H^+ que en la parte donde se cierran líneas de fuerza del campo.

Por eso, con criterio práctico nosotros aumentamos la cantidad de corriente hasta un valor en que el desprendimiento de H_2 es grande.

Entonces sabemos que hemos llegado a una densidad de corriente arriba de la cual se desperdiciará corriente y se volvería peligrosa la electrólisis por la alta transformación a anilina.

Influencia de la superficie anódica sobre el potencial del cátodo y la corriente.

Es fácil darse cuenta que si aplicamos una caída de potencial constante a una celda, y si aumentamos el número de ánodos en una experiencia, veremos que en esa experiencia a igualdad de voltaje aumenta la corriente que pasa.

Si electrolizamos p. ej. con un electrodo de platino como ánodo y después con dos electrodos de platino, veremos:

Con 1 electrodo	amperaje = 5 amperes	} Voltaje 4,4 volts.
Con 2 electrodos	" = 6 "	

Podemos poner:

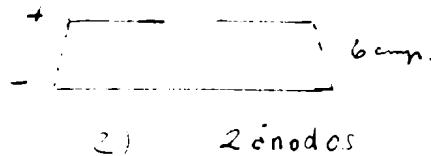
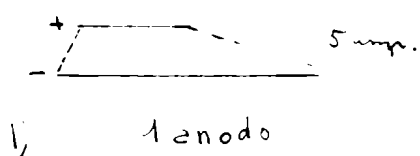
$$\Delta V = 4,4 = \Delta E' + r'5 \quad (\text{con un ánodo})$$

$$\text{y } \Delta V = 4,4 = \Delta E'' + r'' \cdot 6 \quad (\text{con dos ánodos})$$

$$\text{es decir: } E'_{\text{cátodo}} - E'_{\text{ánodo}} + r' \cdot 5 = E''_{\text{cátodo}} - E''_{\text{ánodo}} + r'' \cdot 6$$

debido a que la superficie catódica quedó igual.

Como en las experiencias pusimos los dos ánodos uno al lado del otro, y con respecto al cátodo estaban según se observa en la figura:



podemos considerar que en 1 la resistencia del electrolito es el doble que en 2. $\therefore r'' = \frac{r'}{2}$

$$\begin{aligned} \text{Tambi3n} &= E_c' - E_a' + r'' \cdot 2.5 = E_c'' - E_a'' + r'' \cdot 6 \\ r'' (10-6) &= E_c'' - E_a'' + E_a' - E_c' \end{aligned}$$

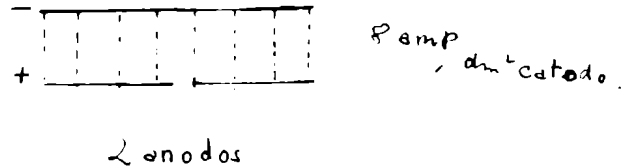
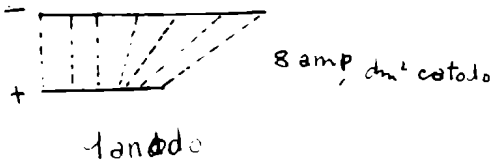
Considerando que como hubo poco cambio en la densidad de corriente del c3todo vari3 poco el potencial de 3ste, podemos simplificar haciendo

$$E_c'' = E_c' \quad \text{y} \quad r'' \cdot 4 = E_a' - E_a''$$

ecuaci3n que muestra de que manera aumenta el potencial del 3nodo, cuando se disminuye su superficie a la mitad y siempre que la distribuci3n geom3trica de 3nodo a c3todo sea la que muestra las figuras.

Las deducciones anteriores tienen solo un valor cualitativo, pues ya dijimos que consideramos al potencial del c3todo inalterado al variar al doble la superficie del 3nodo.

Si en vez de mantener constante el voltaje aplicado a la celda, mantenemos constante el amperaje, el problema cambia. Supongamos el ejemplo anterior, en que pasamos de electrolizar con 1 3nodo a usar dos 3nodos y a intensidad constante:



Al pasar de 1 a 2, disminuye el voltaje total de la celda, ya que disminuye rI de la soluci3n a la mitad. El potencial del 3nodo tambi3n disminuye sensiblemente, pues en el 3nodo la densidad de corriente baj3 a la mitad.

Se podr3a considerar que el potencial del c3todo permanece constante, pues su densidad de corriente es constante en las dos experiencias, considerando 3nicamente la definici3n matem3tica de densidad

de corriente (corriente) . Pero ya sabemos que esa definición tiene mu-
sup.cátodo
chas limitaciones.

La experiencia nos dice que al pasar del caso 1 al caso 2 el cátodo disminuye algo su potencial; pues esto se entiende bien si observamos que en el caso 2, la distribución de las líneas de fuerza del campo eléctrico es más uniforme, y ya vimos que de esa distribución tanto como de la densidad de corriente depende el potencial de un electrodo.

En todas la experiencias realizadas hubiera sido de gran utilidad práctica el control del potencial de cátodo.

Para ello hubiera bastado un electrodo de referencia y un circuito potenciométrico adicional. No se hicieron esas medidas por carecer nosotros de un galvanómetro ^{com} con aparato de cero.

PROPIEDADES QUÍMICAS DEL PARA AMINO FENOL

Según la enciclopedia de Kirk-Othmer, vol. I pág. 735, y el tomo VI, pág. 995, del Tratado de química orgánica de Grignard.

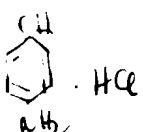
La base libre forma láminas o placas cristalinas blancas, que funden a 186° C con descomposición.

Se oxida la base libre rápidamente al aire, por eso el producto comercial tiene un color pardo oscuro. Por exposición prolongada se vuelve violeta.

La solución en álcali oscurece rápidamente por el aire, dando coloración violeta. Su solución ácida es más estable.

A 0° C es completamente soluble en 90 partes de agua o en 22 partes de alcohol. Es fácilmente soluble en agua caliente o alcohol, y puede ser recristalizado convenientemente del agua caliente. Casi insoluble en solventes como benceno o cloroformo. Difícilmente soluble en éter.

Por acción de oxidantes, PbO_2 , $Cr_2O_7K_2$, etc. da quinona.

El clorhidrato, , funde a 306° C con descomposición,

es soluble en 14 partes de agua o en 10 partes de alcohol absoluto a 0°C.

El clorhidrato es muy poco soluble en ácido clorhídrico concentrado, y difícilmente soluble en el éter.

Una reacción de reconocimiento es agregar a la solución acuosa concentrada, ácido clorhídrico que precipita el clorhidrato.

Los sulfitos y los carbonatos alcalinos, agregados a soluciones concentradas de clorhidrato precipitan la base libre. Los álcalis cáus-

tivos actúan de igual modo, pero ^{un} con exceso redissuelve la base.

Reacciones de reconocimiento

Con el ácido oxálico forma un oxalato que funde a 183° C.

Por tratamiento con cloruro férrico en solución da color violeta, que desaparece por la adición de HCl conc., o NaOH.

Con el ácido nítrico da coloración amarilla.

Forma un precipitado pardo con el ferricianuro de potasio, y con el sulfato ferroso.

Los datos que trae el manual de Hodgman de las solubilidades:

Solubilidad del p-amino fenol en gramos por 100 ml de solvente:

H ₂ O :	1,1 a 0° C
Alcohol :	4,5 a 0° C
Eter :	ligeramente soluble
Benceno :	insoluble

Conviene también anotar las propiedades físicas del nitrobenz-
na, del mismo manual de Hodgman:

	<u>Densidad</u>	<u>P. Fusión</u>	<u>P. Ebullición</u>
$C_6H_5NO_2$	1,2037 $\frac{25}{4}$	5,7	210,9

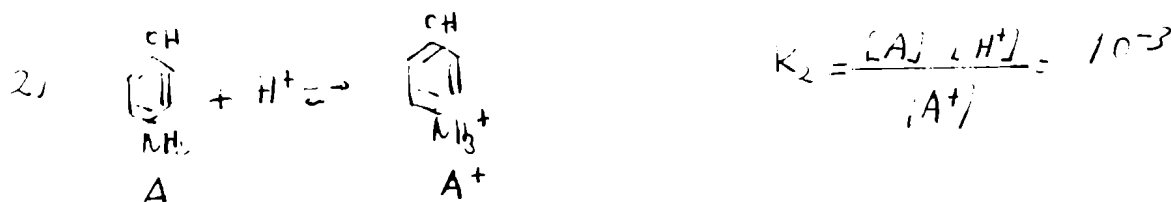
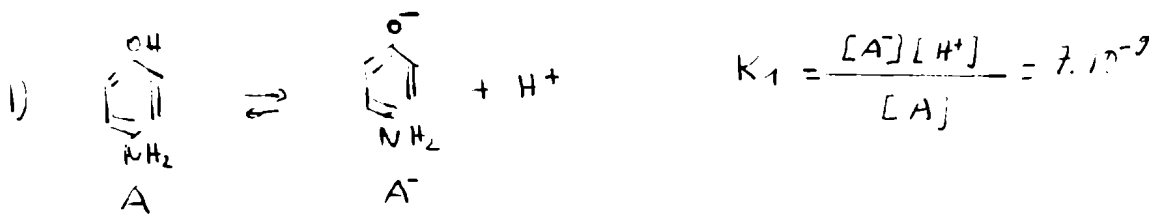
Solubilidad del nitrobenzono en gramos de nitrobenzono por 100 ml de solvente:

H ₂ O:	0,19 20° C
Alcohol:	muy soluble en frío
Eter :	muy soluble
Benceno :	soluble
Aceite :	soluble

En cuanto a la anilina conviene recordar que es soluble en todas proporciones en alcohol, eter etílico y benceno.

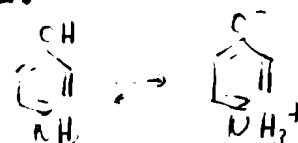
Precipitación del sulfato del p-amino fenol

El p-amino fenol es un anfótero, ya que puede actuar como ácido o como base:



De acuerdo al pH predomina una u otra forma.

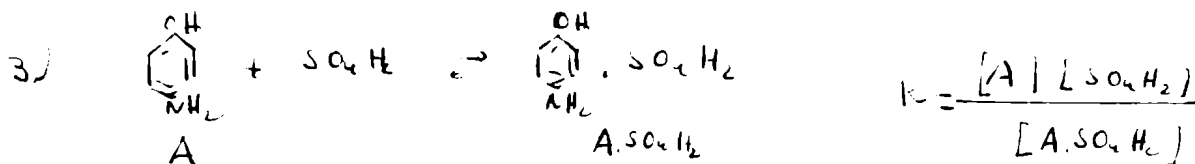
También se puede considerar el equilibrio de la forma neutra con el ión dipolar.



Pero en agua se forman pocos iones dipolares cuando se disuelve el p-amino fenol, según se comprueba por métodos fisicoquímicos. ("Proteins, amino acids and peptides", Cohn y Edsall).

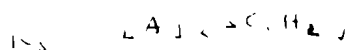
Los equilibrios 1 y 2 son los más importantes y son los que explican las dificultades de la precipitación del sulfato de para-amino fenol.

Se puede considerar que también existe un equilibrio del que depende la formación del compuesto de adición con el ácido sulfúrico:



Podríamos considerar que cuando existe un equilibrio entre los tres componentes, la concentración del sulfato de p-amino fenol en equilibrio con el p-amino fenol y con el H_2SO_4 es una constante, ya que depende sólo de la solubilidad del sulfato de p-amino fenol.

Entonces:



Ahora bien, en medio ácido se debe considerar el equilibrio 2 (ya que la influencia del 1 es mínima) y vemos que la concentración de A es inversamente proporcional a (H^+) .

$$A = \frac{K_2 (A^+)}{(H^+)}$$

Entonces se ve que hay un pH óptimo para la precipitación del sulfato de p-amino fenol; a pH menor de ese óptimo disminuye mucho la concentración de p-aminofenol y la solubilidad aumenta. El aumento de concentración de SO_4H_2 no influye tanto en 3, ya que este ácido se puede considerar enteramente disociado.

PARTE EXPERIMENTAL

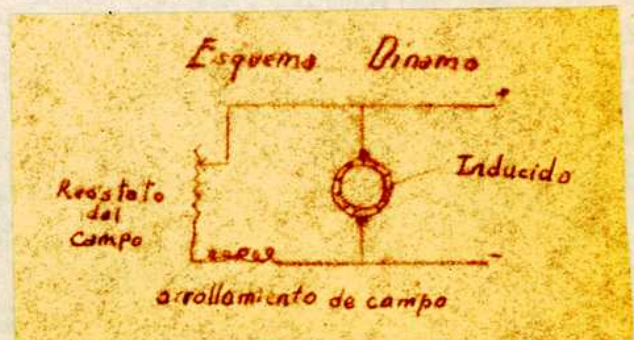
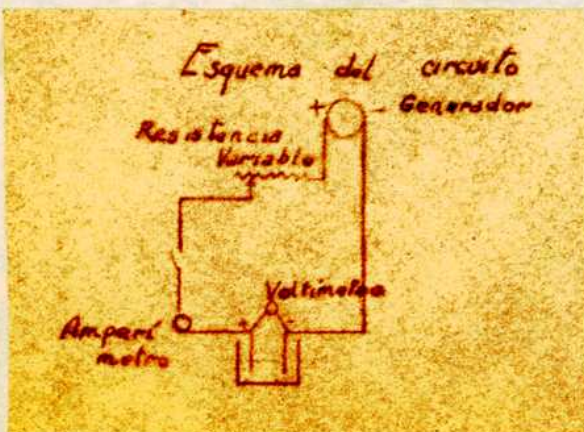
Esta dividida en:

- 1) Descripción de circuitos, celda electrolítica, aparatos.
- 2) Método de análisis.
- 3) Descripción de las experiencias realizadas en laboratorios y en escala de Planta Piloto.

CIRCUITO ELECTRICO PARA LA EXPERIENCIA DE LABORATORIO

Se empleó la corriente continua generada por una pequeña dinamo acoplada a un motor.

El arrollamiento del campo de la dinamo estaba en derivación con respecto del inducido. La intensidad del campo se controlaba con una resistencia en serie con el campo.



La resistencia variable del circuito tenía una resistencia de 18,85 Ω . El material de la resistencia resistía un amperaje máximo de $4 \frac{\text{A}}{\text{mm}^2}$ de sección, el alambre tenía un diámetro de 1,6 mm y su sección era de 1,75 mm².

Como amperímetro se usó un instrumento muy sensible capaz de medir 20 mA y 60 mV. Por eso se le tuvo que calcular Shunt para hacerlo capaz de medir 5A, 10 A y 30 A. Conociendo la resistencia interna del aparato, que se midió con un puente de Wheatstone y que era igual a 3 Ω , se construyeron los Shunt para poder medir 30 A, 5 A y 10 A.

Para medir 30 A se usó un Shunt de 0,002001 Ω
" " 10 A " " " " " 0,01205 Ω
" " 5 A " " " " " 0,00601 Ω
" " 8,5 A " " " " " 0,007 Ω

Motor. Sus características

Marca: Alcott Pampanini N° 47

1 Kw.

Celda Electrolítica

En los trabajos experimentales de laboratorio usamos como celda un vaso de vidrio Pyrex de 800 cm³, dividido en dos compartimentos por el diafragma.

El diafragma se hace imprescindible para la electroreducción del nitrobenzeno, pues sino los productos de reducción del nitrobenzeno que se forman en el cátodo volverían a oxidarse en el ánodo.

Tanto en la celda experimental usada en experiencias de Planta Piloto como en la celda de laboratorio, siempre se empleó como dia-

fragma un material de porcelana porosa que tiene 3 mm de espesor.

La mayor dificultad fué encontrar un material que sirviese como junta para fijar el diafragma al vidrio, en la celda de laboratorio.

Este material, además de pegar bien al vidrio, debía resistir al ácido sulfúrico y al nitrobenzeno.

Así fué que se ensayó varias clases de material.

Al principio se ensayó resinas de la Atlas Co., resinas de color marrón que se usan en celdas de agua oxigenada. Pegó muy bien, pero no resiste al ácido sulfúrico concentrado. En cambio resiste bien al sulfúrico diluido. Al ser atacada oscurece lentamente las soluciones.

Luego se hicieron ensayos con azufre, otro material muy usado en celdas electroquímicas. El azufre resistió bien al ácido sulfúrico y al nitrobenzeno, en caliente o en frío, pero en cambio tuvimos dificultades para que se adheriera al vidrio. En cambio en la celda donde hicimos experiencias de escala mayor, el azufre resultó el material ideal, pues se adhiere muy bien a las paredes rugosas del material cerámico de las celdas.

También se ensayó la resina antiácida Acibré, resina de color negro que resiste bien al sulfúrico, aún el concentrado, pero en frío. En caliente no anduvo bien.

Se obtuvieron resultados buenos trabajando con cementos antiácidos.

Se ensayaron los cementos antiácidos de marca Quigley y de marca National.

Los cementos Quigley pueden ser de fraguado rápido o de fraguado lento. Pondremos las condiciones de su uso, ya que dieron muy buenos resultados.

El diafragma y las paredes del vaso deben estar muy limpios y

secos y libres de polvo, ya que debe cuidarse de no agregar agua u otro líquido al cemento.

El cemento Quigley de fraguado rápido, se mezcla en las proporciones convenientes; según el espesor de la junta que debe hacerse varían las proporciones. Para nuestro caso (junta de porcelana porosa con vidrio) se mezclan 45,5 g de base seca con 22,7 g de vehículo. Se mezcla rápidamente y se usa de inmediato.

El cemento Quigley de fraguado lento, tarda por lo menos 15 días antes de endurecerse y de secarse. Se debe agitar bien antes de usar. Se lo aplica con una espátula y el sobrante se saca.

Después de un mes se lo trata con ácido sulfúrico al 40 % o con ácido clorhídrico al 38 %. Si después de colocado el cemento, se lo mantiene a 35° C como mínimo, no es necesario esperar un mes para el fraguado.

Entre los dos cementos Quigley es más simple para el uso el de fraguado rápido. Nosotros, contrariamente a lo que pensábamos, obtuvimos mejor resultado con una celda en la que usamos cemento Quigley de fraguado rápido.

También ensayamos el cemento National N° 15, que es el empleado para materiales de carbate. Se usa en las proporciones de una parte de líquido con dos partes de sólido.

Con este cemento no obtuvimos buenos resultados, pues observamos que se disolvía lentamente en la solución sulfúrica de nitrobenzeno.

En resumen, aconsejamos el cemento Quigley de fraguado rápido para soldar el diafragma al recipiente de vidrio, y al azufre para unirlo a material cerámico de celdas.

MÉTODOS DE ANÁLISIS

Es de gran importancia usar un método analítico que permita determinar rápidamente y de manera exacta la cantidad de p-aminofenol que existe en una solución electrolítica.

La solución electrolítica es de composición complicada, ya que tiene nitrobenzeno, anilina, p-amino fenol, todo eso es un medio muy rico en ácido sulfúrico, y sin tener en cuenta los derivados que se forman en reacciones laterales.

La mayor parte de los autores usa como método analítica la precipitación del p-amino fenol, ya sea como sulfato o como base libre.

La precipitación del p-amino fenol como sulfato es lenta; conviene enfriar a 0° C y mantener esa temperatura durante 24 horas por lo menos. Además como método analítico esta precipitación no es exacta, ya que precipita una mezcla de sulfato normal $\text{SO}_4\text{H}_2 (\text{OHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_2$ al lado de sulfato ácido $(\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{OHC}_6\text{H}_4\text{NH}_2)$.

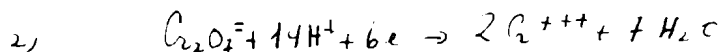
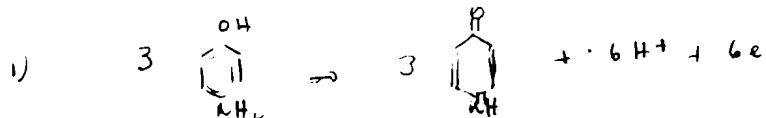
La precipitación de la base libre es más rápida y más cuantitativa. Basta tratar la solución ácida con bicarbonato de sodio. Al llegar al pH conveniente empieza a precipitar. Pero esta precipitación no se puede hacer sino es en presencia de sulfito ácido de sodio, que evita en parte la rápida oxidación del p-amino fenol libre por el aire. Aún así hay pérdidas por oxidación. Luego la base se redisuelve y cristaliza nuevamente.

Como se ve los métodos por precipitación son largos e inseguros.

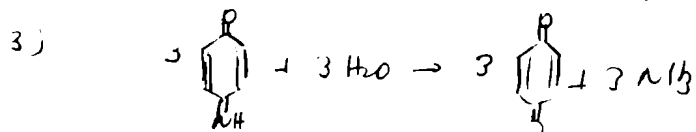
Por eso es preferible usar un método químico rápido y directo.

Existe un método (Fouk y Duroden, J. Am. Chem. Soc. 48,2045 (1926) que oxida al p-amino fenol con dicromato.

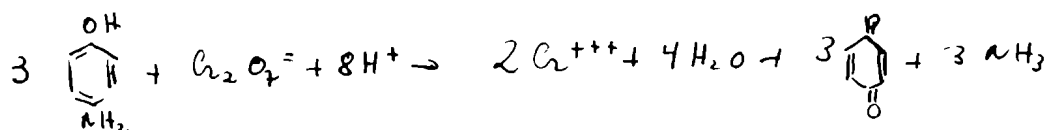
La ecuación es:



y la quinon-imina pasa a quinon



La ecuación total del proceso es entonces:



Pero el dicromato puede también oxidar a la anilina. La reacción de oxidación de la anilina es lenta cuando se trabaja en un medio diluido sulfúrico y a temperatura ambiente.

El método original titula con el dicromato de potasio 0,1 N, y conoce el punto final por potenciometría.

Nosotros hemos modificado algo el método. Usamos CrO_7K_2 en exceso, titulamos el exceso con sal ferrosa, y el punto final lo observamos con un indicador redox, la defenilamina acética. Se debe trabajar con una concentración de 0,1 g de p-amino fenol en 400 cm^3 .

Se toman unos centímetros cúbicos de la solución electrolítica y se llevan a dilución conveniente. Se pipetea por ejemplo, 10 cm^3 de esta dilución, se le agregan ^{agua} hasta 30 ó 40 cm^3 , se le agregan 5 cm^3 de ácido sulfúrico 1/6 (6 N) y 5 cm^3 de ácido fosfórico concentrado. Luego se le agregan 10 cm^3 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N que hace oscurecer la solución. Se agrega 1 cm^3 de solución de indicador al 5 %, que colorea la solución de azul oscuro.

El exceso de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ se titula con una solución ferrosa de nor-

malidad 0,1 p. ejemplo; y al llegar al punto final se observa un pasaje del azul oscuro al verde parduzco (mezcla de verde proveniente de Cr^{+++} y del marrón proveniente de la quinona. Es importante la agitación después de agregar el $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

Ejemplo: se tomaron 10 cm^3 de la solución catódica y se llevaron a 250 cm^3 . Se tomaron 10 cm^3 de la dilución (equivale a tomar $0,4 \text{ cm}^3$ de la solución original).

Se diluyó con 60 cm^3 de agua, se agregaron 5 cm^3 de ácido sulfúrico 1/6, se agregaron 10 cm^3 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 N que oscureció la solución. Se agitó muy bien. Se agregaron 5 cm^3 de ácido fosfórico concentrado. Se le agregó 1 cm^3 de difenil amina acética al 5%, que dió color azul.

Se tituló con solución 0,13 N. de Fe^{++}

Se gastaron $6,4 \text{ cm}^3$ de solución ferrosa.

El blanco hecho en las mismas condiciones, con 10 cm^3 de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, 5 cm^3 de ác. sulfúrico 1/6, 5 cm^3 de ácido fosfórico, gastó $8,1 \text{ cm}^3$ de solución ferrosa 0,13 N.

Calculando que una solución 0,13 N de p-amino fenol tiene 7,12 g/litro de p- amino fenol, tenemos:

$$7,12 \text{ g} \quad \text{-----} \quad 1.000$$

$$\times \quad \text{-----} \quad 1,7 \text{ cm}^3 \quad \times \quad \text{nos dá la cantidad de}$$

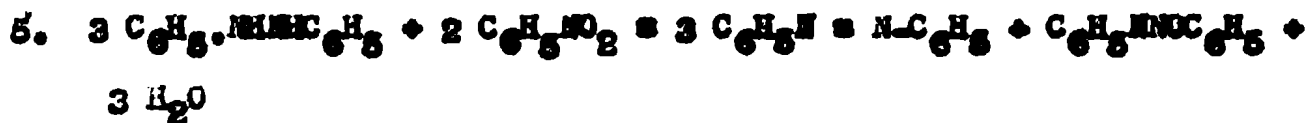
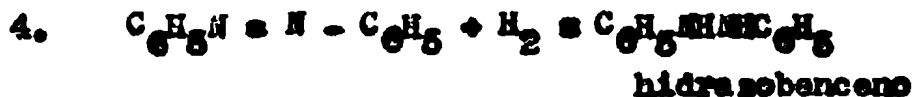
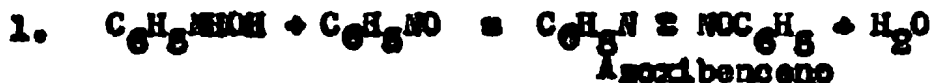
p-amino fenol en la muestra tomada.

Este método analítico fué ensayado durante todas las experiencias y nos dió resultados buenos. Se debe cuidar la concentración de p-amino fenol y así la muestra tomada debe ser diluída convenientemente, para que la dilución final no sea de concentración mayor a 0,1 gramos de p-amino fenol en 400 cc. de solución.

DESCRIPCION GENERAL DE LAS EXPERIENCIAS

Para la obtención del p-amino fenol siempre se electroliza en medios fuertemente ácidos, para evitar procesos de otra índole.

Debido a reacciones secundarias siempre se obtienen productos intermedios y de condensación. Las reacciones siguientes toman lugar especialmente en medios alcalinos, y ocurren en débil proporción en medios ácidos:



Además en medio ácido la velocidad de la transformación de fenilhidroxilamina en p-amino fenol es grande, y eso también evita las reacciones de las ecuaciones anteriores. Por esto todos los métodos de preparación del p-amino fenol emplean medio ácido.

En los métodos de preparación hay dos tendencias en cuanto al medio ácido usado.

Los primeros trabajos de Gatterman (Ber. 26, 1344 (1893), se hicieron usando un medio electrolítico que consistía en nitrobenceno di-

suelto en ácido sulfúrico concentrado. (Gatterman empleaba 20 g de nitrobenzeno disueltos en 150 g de ácido sulfúrico). Como solución anolítica se usaba también ácido sulfúrico.

Después de terminada la reducción el sulfato de p-amino fenol era separado por enfriamiento. En base a este procedimiento se realizó un método industrial que fué usado por A.S. Mc Daniel, L. Schneider y A. Ballard, de la Eastman Kodak Company, durante la primera guerra mundial.

La ventaja de usar ácido sulfúrico concentrado como electrolito, es que el nitrobenzeno queda disuelto, y así su contacto con el cátodo se realiza fácilmente y de manera eficiente. La agitación no es tan importante y en el caso de no emplearla, la concentración mínima de nitrobenzeno en las proximidades del cátodo, estará dada por la velocidad de difusión hacia el mismo.

La desventaja del método está en que se gasta mucho ácido sulfúrico. Además éste ha de ser un ácido sin hierro. Hemos visto que la calidad del ácido sulfúrico es fundamental tenerla en cuenta en los procedimientos que lo usan concentrado. Las experiencias que hicimos en un principio nos dieron rendimiento muy bajo, debido a que el ácido tenía hierro. Luego empleando ácido sulfúrico pro análisis de Merck tuvimos buenos resultados. Sin embargo, un ácido sulfúrico para acumuladores que no tenga hierro, también da buenos resultados.

También existen procedimientos que hay que encuadrar en los métodos anteriores, pero que usan el nitrobenzeno disuelto en una mezcla de ácido acético glacial y ácido sulfúrico. Se verán más adelante los detalles de este método.

La otra tendencia en los métodos, se basa en reducciones realizadas en un medio heterogéneo, que consiste en nitrobenzeno emulsionado

en ácido sulfúrico. La concentración del ácido sulfúrico varía entre amplios límites según el autor, pero nunca es menor de 15 %.

Aquí el gasto de ácido sulfúrico es mucho menor, pero en cambio la agitación es fundamental, ya que debe ser muy enérgica, para que haya buen contacto del nitrobenzeno con el cátodo.

Daremos las cantidades necesarias de ácido sulfúrico por cada 100 cm³ de nitrobenzeno, que emplean cada uno de los métodos ensayados:

En el método de Mc Daniel, Schneider y Ballard se recomiendan 540 g de nitrobenzeno por cada 1800 cm³ de ácido sulfúrico de 90 % a 91 %.

En el método de la "Gesellschaft für Chemische Industrie", se emplea ácido sulfúrico de 17 % (15 Bé), y la proporción dada por los autores es de 500 cm³ de ácido sulfúrico de 17 % por cada 100 g de nitrobenzeno.

En el método de Brigham y Lukens se aconseja un ácido sulfúrico de 50 % y allí por cada 100 cm³ de nitrobenzeno se necesitan 2 7/5 cm³ de ácido sulfúrico al 50 %.

En el método propuesto por nosotros y que nos diera mejor resultados, usamos las proporciones de 280 cm³ de ácido sulfúrico de concentración 333 g/litro por 80 cm³ de nitrobenzeno. El ácido sulfúrico de 333 g/litro es de una concentración 27,8 %.

Entonces, damos la cantidad en gramos de ácido sulfúrico por cada 100 cm³ de nitrobenzeno que se usó en cada método.

1)	Método que emplea ácido de 90 %	:	550 g de ac. sulfúrico
2)	" " " " 50 %	:	190 " " " "
3)	" " " " de 27,8 %	:	116 " " " "
4)	" " " " 17 %	:	95 "

En las experiencias que hicimos siguiendo la técnica de Mc Daniel, Schneider y Ballard, es decir, disolución en sulfúrico de 90-91 %, empleamos cátodo de platino.

En todas las demás experiencias usamos cátodo de plomo.

Algunas experiencias hicimos con cátodo de metal Monel.

En cuanto a la temperatura en el método del ácido sulfúrico 90-91 %, no conviene que sea mucho mayor que la temperatura ambiente. Se explica porque trabajando con cátodos de platino, allí hay poco sobrevoltaje.

En los métodos donde se emplea cátodos de plomo convienen temperaturas altas, pues así se baja el sobrevoltaje del plomo.

En las experiencias de laboratorio con cátodo de platino, dejamos que la temperatura fuera dada por la misma electrólisis y no pasó nunca de los valores previstos por los métodos.

Trabajando con cátodos de plomo tuvimos que calentar exteriormente en las experiencias de laboratorio. En las experiencias de Planta Piloto no tuvimos que calentar.

Experiencias realizadas

La primera serie de experiencias fueron hechas de acuerdo a la técnica descrita en el Trans. Am. Electrochem. Soc. vol. 39, del año 1921, y cuyos autores son A.S. Mc Daniel, L. Schneider y A. Hallard.

Ya dijimos que trabajan con cátodo de platino y el cátólito es nitrobenzeno disuelto en ácido sulfúrico de 90-91 %. Trabajan con densidad de corriente de 3-4 Am/dm².

Además del sulfato de p-amino fenol se forman ácidos sulfónicos derivados de éste, que lo impurifican. Además la precipitación del sulfato de p-amino fenol es difícil, ya que la solución debe tener gran cantidad del mismo para que precipite. Hemos visto que precipita únicamente cuando ha pasado una vez y media la cantidad teórica de electricidad necesaria para reducir al nitrobenzeno disuelto y su precipitación es lenta y el producto muy impurificado. Si se quiere precipitar la base libre habría que neutralizar al ácido sulfúrico, lo cual sería completamente antieconómico.

Se comprobó además que pequeñas cantidades de hierro arruinan la electrólisis, porque se forman productos secundarios. Esto está de acuerdo a lo que dicen los autores arriba citados en su artículo. En la única experiencia donde pudimos obtener algo de p-amino fenol precipitado, usamos ácido sulfúrico para análisis de Merck.

Dejamos de lado este método por lo antieconómico, en cuanto al gran gasto de ácido sulfúrico y lo difícil de obtener el producto precipitado. Además trabajando con un medio sulfúrico tan fuerte, las filtraciones son muy engorrosas.

Debido a que no teníamos aún el método analítico puesto a punto, no damos datos sobre los rendimientos.

La segunda serie de experiencias se hicieron de acuerdo a la técnica recomendada y usada en la "Gesellschaft für Chemische Industrie" en Basel, con su patente D.R.P. 295.841, de 25-XI, 1918.

De acuerdo a las recomendaciones de esa patente usamos como cátodo:

Cátodo: 60 cm³ de NO₂C₆H₅ emulsionado en 300 cm³ de H₂SO₄
15 Bé (δ s 1,1154)

y Anódo : ácido sulfúrico de 26 Bé.

Se empleó el ácido sulfúrico para análisis de Merck.

Daremos los datos de alguna experiencia. Veremos que para estas experiencias como ya teníamos el método analítico a punto, podemos hacer menos tiempo de electrólisis y no es necesario la precipitación del p-amino fenol para sacar conclusiones.

Los datos son:

i amperes	V Voltios	temperatura ° C	Cátodo de plomo Anodo de platino hora
5	3,5	75	9,20
5	3,3	76	9,30
5	3,2	77	9,35
5,5	3,4		9,35
5,75	3,8	77	10
5,75	3,8	76	10,10
6,75	3,8		10,20
6	3,8	77	10,40
5,75	4		11,10 hasta 11,15

Las constantes de la electrólisis son:

Sup. catódica 325 cm²

Tiempo de electrólisis: 115 minutos (el tiempo fué muy corto
pués se quemó el bobinado del dínamo)

Cálculo de la intensidad promedio:

Durante 15' se electrolizó con 5 amperes

" 25' " " " 5,5 "

" 45' " " " 5,75 "

" 30' " " " 6 "

i_p = intensidad de corriente promedio

$$i_p = \frac{\sum it}{t} \quad \text{donde } t = \text{tiempo en minutos}$$

Para nuestro caso:

$$i_p = \frac{5,15 + 5,5 \cdot 25 + 5,75 \cdot 45 + 6 \cdot 30}{115} = 5,67 \text{ amperes}$$

Ahora: Q (amperes-hora) = $i_{\text{promedio}} \times \text{tiempo (horas)}$

Q en amperes horas es una manera de medir la cantidad de electricidad que pasó en una electrólisis y que se obtiene multiplicando la intensidad de corriente por el tiempo en horas que duró la electrólisis.

(El Faraday es igual a 96.500 Coulombs o 26,8 amperes-horas)

Para nuestro caso:

$$Q = 5,67 \times 1,92 = 10,9 \text{ amperes-hora}$$

amp. hora

Entonces la cantidad de electricidad es igual a 10,9 amperes-hora.

Se hizo el título del p-amino fenol al finalizar la electrólisis y se vió que se habían formado 6,25 g de p-amino fenol.

De acuerdo a la ecuación de la electroreducción:



se necesitan 4 Faraday o sea 4×96.500 Coulombs para producir un mol de p-amino fenol. El Faraday es igual a 26,8 amperes horas, o sea que 4 Faraday son 107,2 amperes horas. Es decir se necesitan 107,2 amperes horas para producir 109,12 g de p-amino fenol.

Entonces:

$$\begin{array}{r} 107,2 \text{ amp. hora} \quad \text{-----} \quad 109,12 \text{ g} \quad \text{p.amino fenol} \\ 10,9 \quad \quad \quad \text{-----} \times \quad = 11,1 \text{ g de p.amino fenol} \end{array}$$

Es decir que si toda la corriente se hubiera gastado en la reducción indicada en la ecuación (1), se hubieran formado 11,1 g de p-amino fenol, Entonces el rendimiento de corriente con respecto al p-amino fenol es:

$$\rho = \frac{6,26}{11,1} = 56,4 \%$$

En este método que usa en el cátolito solución de ácido sulfúrico de 15 Bé se forman dos capas inmiscibles. La capa superior es la del ácido y la inferior la del nitrobenzeno.

Ya dijimos que en los métodos en que el nitrobenzeno no está disuelto, la emulsificación del mismo es imprescindible para lograr una reducción eficiente. Por lo tanto el factor agitación es fundamental. Veremos que en la experiencia que describiremos más adelante el rendimiento varía mucho, únicamente porque se mejoró la agitación.

Después de la electrólisis se enfrió la solución para ver si precipitaba el sulfato de p-amino fenol, pero no ocurrió la precipitación, ya que la concentración del mismo era pequeña porque se electrolyzó durante poco tiempo.

No obstante, se filtró la solución, y se vió que en el filtro quedó alrededor de 1 gramo de un precipitado azulado. Se vió que por el aspecto físico y el color eran derivados y productos de condensación secundarios. Estas "anilinas" que se forman disminuyen el rendimiento e impurifican el producto.

Es interesante hacer un balance del nitrobenzeno. En esta electrólisis que fué muy breve, se comenzó con 60 cm³ de nitrobenzeno, y se recuperaron al final 45 cm³. Es decir que se gastaron 15 cm³ o sea 18 g de nitrobenzeno. De acuerdo a lo obtenido de p-amino fenol se ve que para obtener la cantidad de p-amino fenol se necesitaron 7,1 g de nitrobenzeno.

El resto (10,9 g) de nitrobenzeno quedó una parte disuelto en el electrolito, otra parte se redujo a productos electrolíticos secundarios; anilina y productos de condensación de peso molecular alto y coloreados, y otra parte se perdió por evaporación.

De acuerdo al nitrobenzeno gastado, el rendimiento de la reducción es muy bajo, apenas llega a 40 %. Pero este dato no se puede aplicar a todos los casos, pues depende de como se haga la electrólisis y la temperatura, ya que estos factores actúan sobre la evaporación del nitrobenzeno. Además el nitrobenzeno es bastante soluble en la solución de ácido sulfúrico y sobre todo a la temperatura de electrólisis. Por eso el rendimiento tan bajo con respecto al nitrobenzeno gastado y reducido, se aumentaría si se destilara o arrastrara con vapor el nitrobenzeno.

De acuerdo al balance eléctrico se ve que el 56,4 % de la corriente que pasó se empleó en la reacción que nos interesaba.

El resto se empleó:

a) En la formación de productos de reducción más avanzada, especialmente anilina de acuerdo a:



b) En la formación de H_2 :

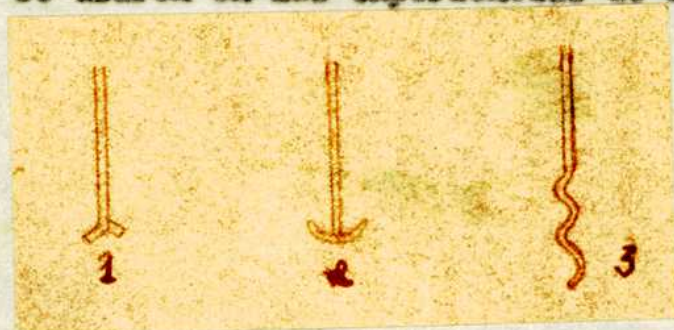


La formación de hidrógeno se observa fácilmente, pues se ven las burbujas que se forman en el cátodo. Cuando la formación de burbujas es grande, se disminuye el voltaje aplicado a la celda.

Segunda experiencia usando nitrobenzeno suspendido en ácido sulfúrico
15 Bé.

Describiremos otra experiencia de la serie en que usamos ácido sulfúrico de 15 Bé. Con respecto a la anterior se varió la agitación y la forma del cátodo se modificó en detalles.

Ya que estamos tratando de agitación describiremos las formas de agitador que se usaron en las experiencias de laboratorio:



El tipo 1 de agitador se usó especialmente para agitar suspensiones de nitrobenzeno en ácido sulfúrico de 50 %. Ese tipo de agitador es más eficaz para producir la suspensión del nitrobenzeno (capa superior) en el ácido sulfúrico (capa inferior).

El tipo 2 se usó más bien para agitar el nitrobenzeno en ácido sulfúrico 15 Bé. Aquí el nitrobenzeno forma la capa inferior, que debe suspenderse en el ácido sulfúrico que está en la capa superior.

El tipo 3 de agitador es el más eficaz, según se pudo comprobar después. El tipo 1 y 2 tienen la desventaja de que hay que vigilarlos mucho durante la electrólisis, pues en la celda experimental de laboratorio el espacio libre para agitación es muy reducido. El tipo 3 de agitador necesita menos espacio y es tanto o más eficiente que los anteriores.

La construcción del agitador número 3 fué idea del señor Victor Martinengo. Estos agitadores se usaron únicamente en las experiencias de laboratorio, pues en los de planta piloto se usó una bomba

centrífuga para ayudar a la emulsificación.

Ya que tratamos del tema de agitación y aquí ya se empieza a ver su importancia enorme en la eficiencia de la reducción, diremos que la agitación es el problema práctico de todos estos procesos, y que pudimos resolverlo usando soluciones de ácido sulfúrico de una concentración tal que produjeron la emulsificación espontánea del nitrobenzeno.

Volviendo a la segunda experiencia en que se usó ácido sulfúrico 15 B_é, damos aquí la composición de los electrolitos:

Católito: $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (60 cm³) en 300 cm³ de ácido sulfúrico 15 B_é (17%)

Anólito: ácido sulfúrico de 26 B_é (30 %)

Superficie del cátodo \sim 325 cm².

Vemos que las soluciones son las mismas que en la experiencia descripta anteriormente.

Daremos los datos electrólíticos:

i (amperes)	v (voltios)	temperatura ° C	Hora
3,25	3,6	35	Empezó 10,25'
3,25	3,5	49	
4	3,3	60	1035'
4,5	3,3	65	
6	3,9	65	1050'
6,25	3,8	75	
6,5	4	80	115'
6,5	4,25	80	1130'
7,25	4,18	84	1140'
7,5	4	85	1230'
7	4,2	90	1245'

Aquí se suspendió electrólisis que se continuó al día siguiente con los siguientes valores:

i (amperes)	v (voltios)	Temperatura ° C	Hora
5,5	3,9	63	10
6	3,8	89	
6,25	3,4	83	10 ³⁵
6	3,4	86	10 ⁴⁵
5,75	3,5	86	
6	3,6	91	11 ¹⁰
5,5	3,9	91	11 ¹⁰
5,5	3,9	94	11 ¹⁵

(se terminó)

Para calcular la cantidad de electricidad Q que pasó durante la electrólisis, se calcula antes la intensidad de corriente promedio i_p . Se observa la duración en minutos, durante los cuales permaneció constante cada valor de la intensidad de corriente medida.

i (amperes)	Duración de esa intensidad (minutos)	
3,75	20'	Duración de la electrólisis = $t = 200$ minutos = 3,33 horas
6,25	15'	
6,5	25'	$Q =$ cantidad de electricidad = $i_p \cdot t$
7,25	65'	
6	35'	$i_p = \frac{\sum it}{t}$
5,75	35'	
5,5	5'	

$$it = 3,75 \cdot 20 + 6,25 \cdot 15 + 6,5 \cdot 25 + 7,25 \cdot 65 + 6,35 + 5,75 \cdot 35 + 5,5 \cdot 5 = 1236,25$$

$$I_p = \frac{\sum it}{t} = \frac{1236,25}{200} = 6,18 \text{ amperes}$$

$$Q = 6,18 \text{ amperes} \times 3,33 \text{ horas} = 20,58 \text{ amperes horas}$$

Cálculo del rendimiento:

107,2 amperes horas	_____	109,12 g de p-amino fenol
20,58 "	_____	x = 20,9 g de p-amino fenol

Se tituló el electrolito después de terminar la electrólisis y se vió que había 12,65 g de p-amino fenol.

Entonces, el rendimiento de corriente con respecto al p-amino fenol es de 60,7 %.

Si comparamos esta electrólisis con la anterior que daba rendimiento de 56,4 %, vemos que se mejoró. Debemos hacer notar que para comparar las dos electrólisis, hubiera sido conveniente que en ambas hubiera pasado la misma cantidad de amperes-horas. Esto lo decimos pues el rendimiento de corriente no es igual al principio de una electrólisis que al final. Al principio el rendimiento es mejor : la concentración de $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ es mayor y menor la de p-amino fenol y los efectos de polarización por concentración disminuyen; además la superficie catódica es más activa al principio.

La modificación del cátodo de plomo consistió en perforaciones que se le hicieron.

Esas perforaciones mejoraron el flujo de nitrobenceno a través de la solución. También se pudo mejorar la agitación. En nuestro caso particular, al trabajar con una celda pequeña el agitador cuando se lo coloca en la parte inferior de la solución, tropieza con las paredes del cátodo. Tuvimos que abrir una ventana en el cátodo de mane-

ra que se pudiera hacer una agitación buena.

Hacemos notar que la técnica de agitación debe considerarse con detalle y debe aplicarse de manera distinta según el electrolito usado. Así cuando usamos el H_2SO_4 de 15 Bé como disolvente del $NO_2C_6H_5$, se forman dos capas y el nitrobenceno queda en la parte inferior (especialmente a temperaturas de menos de $90^\circ C$). Entonces el agitador debe introducirse más profundamente, que cuando se usa una solución de $NO_2C_6H_5$ en ácido sulfúrico de 50 %, ya que cuando se usa esta última concentración la capa de nitrobenceno queda en la parte superior.

Cuando la capa rica en nitrobenceno queda arriba, es conveniente que el flujo que se produce durante la agitación sea hacia abajo. Si la capa rica en nitrobenceno queda abajo, conviene que la agitación produzca un flujo hacia arriba.

Entonces el agitador que se usa, debe estar de acuerdo a la solución electrolítica que se emplea. Para producir un flujo hacia abajo, conviene un agitador con las paletas inclinadas hacia abajo, y por el contrario para producir flujo hacia arriba convienen paletas torcidas hacia arriba.

Aprovechamos esta segunda experiencia en ácido sulfúrico 15 Bé para estudiar el efecto de la temperatura sobre el voltaje de celda.

De la página 4_v vemos que:

<u>i (ampere)</u>	<u>V (voltios)</u>	<u>temperatura ° C</u>
3,25	3,6	35° C
4	3,3	60° C

Esas medidas las hicimos dejando constante la resistencia del circuito

(R_{ext}). Entonces:

$$V = \Delta V_{celda} + R_{i_{ext}}$$

donde V es el voltaje entre los bornes terminales del dínamo, o sea la caída de voltaje total del circuito.

Al aumentar la temperatura aumenta i de 3,25 a 4 amperes. El voltaje entre los terminales del dínamo se puede decir que no ha variado. (La variación es muy pequeña y está dada por la curva característica del dínamo.)

Entonces podemos considerar V constante. $R_{ext} \cdot i$ aumentó. Significa esto que ΔV_{celda} disminuyó.

$\Delta V = E_{ánodo} - E_{cátodo} + Ri$ donde Ri es caída óhmica a través de la celda.

Veamos como influye la temperatura sobre Ri . La resistencia R de la celda depende de la solución y del diafragma. Con el aumento de la temperatura disminuye la resistencia del electrolito.

En realidad la conductancia iónica de un electrolito se modifica de acuerdo a dos factores: a) disminución de la viscosidad del disolvente y por lo tanto aumento de movilidad iónica, y b) aumento de asociación de iones por el aumento de temperatura, lo que trae una disminución de conductancia. Como regla general el factor a) predomina sobre el b) en forma neta, así que se puede decir que la resistencia, o sea la inversa de la conductancia, disminuye con la temperatura.

En cuanto a la influencia sobre los potenciales de electrodo, la temperatura al disminuir el sobrevoltaje de los mismos, disminuye el valor del potencial de electrodos.

Así se explica que ΔV , caída de voltaje de la celda, disminuye.

Como detalle práctico diremos que en esta experiencia se observó que el anolito se ponía rojizo. Esto se debe a que el diafragma

soldado al vidrio por el Cemento National Nº 15 que se usó en esta experiencia, no estaba bien soldado y dejaba pasar nitrobenzeno a la zona anódica, donde se oxida.

EXPERIENCIAS EN DONDE SE USO NITROBENCENO SUSPENDIDO EN ACIDO
SULFURICO DE 50 %

El problema químico de la separación del p-amino fenol

En las páginas siguientes describiremos electrólisis usando ácido sulfúrico de 50 %, método usado por F.M. Brigham y Hiram S. Lakens (Trans. Electrochem. Soc., vol. 61, año 1932, pág. 281).

Además aprovecharemos para ir estudiando en cada experiencia, los distintos métodos que se pueden emplear para separar el p-amino fenol de la solución electrolizada.

Todos los métodos de separación coinciden en lo siguiente: enfriamiento de la solución electrolizada para precipitar el sulfato de p-amino fenol. Este enfriamiento debe ser largo.

A partir de esa precipitación los métodos varían. Algunos autores aconsejan concentrar por evaporación al vacío: destila así el nitrobenzeno y agua. Ya concentrada la solución se enfría nuevamente y precipita más sulfato de p-amino fenol..

Otros autores prefieren después de la primera precipitación tratar con lechada de cal, para neutralizar la acidez sulfúrica. Luego se enfría y precipita una mezcla de sulfato de p-amino fenol y de yeso. Antes de precipitar esa mezcla algunos arrastran la anilina con vapor de agua.

Un método sencillo y que siempre se puede usar, es tratar con soda cáustica o carbonato o bicarbonato, la solución electrolítica. Según el pH a que se llega en la neutralización, precipitará el sulfato de p-amino fenol o la base libre.

Nosotros hemos ensayado todos estos métodos. Mucho de la eficacia de estas separaciones, depende de la concentración del p-amino

fenol y de las impurezas de la solución.

En las experiencias siguientes hechas con nitrobenceno disuelto en ácido sulfúrico al 50 % en líneas generales se trabajó así:

Electrólisis: con poca densidad de corriente y alta temperatura (alrededor de 70° C), cátodo de plomo. Catalizador: $\text{SO}_4 \text{ Cu N}$.

Agitación: su influencia es enorme, especialmente porque la capa rica en nitrobenceno queda en la parte superior y se debe tratar de que se emulsione en la forma más perfecta.

Terminada la electrólisis comienzan los problemas de la separación del sulfato de para amino fenol y/o de la base libre.

Si los amperes horas, es decir la cantidad de electricidad que pasó a través de la solución es suficiente, llevando la solución a la temperatura de hielo con salmuera, cristaliza el sulfato de para-amino fenol de color gris verdoso.

Es de notar que se debe dejar durante 1 día por lo menos, para que la cristalización sea buena.

A la solución, de donde cristalizó el sulfato, se le debe separar el resto de producto.

De los muchos métodos que se pueden seguir nosotros hemos preferido proceder así:

Concentramos la solución evaporándola al vacío de la trompa de agua (20 a 30 mm Hg). Con el calor la solución se va oscureciendo cada vez más, por los productos de oxidación formados.

La concentración por evaporación es trabajosa, cuando se procede directamente con la solución que viene de la electrólisis previa precipitación. Esto se debe a que existen dos capas; la capa superior rica en nitrobenceno no reducido y la capa inferior. La evaporación sin previa separación de la capa rica en nitrobenceno, hace que se pre-

duzca una ebullición tumultuosa y difícil de controlar.

Por eso conviene hacer la concentración sobre la parte inferior, después de separar la capa superior. Conviene que la evaporación se haga con un buen vacío y a temperatura lo más baja posible.

En circunstancias en que la concentración se hizo a temperaturas altas, la experiencia se arruinó, pues ocurrió la sulfonación violenta de los productos de electrólisis.

Debe considerarse que la concentración de ácido sulfúrico aumenta a medida que progresa la evaporación.

Esta concentración sirve además, para recuperar el nitrobenzene disuelto en la solución, que junto con el nitrobenzene de la capa superior sirve para una posterior electrólisis.

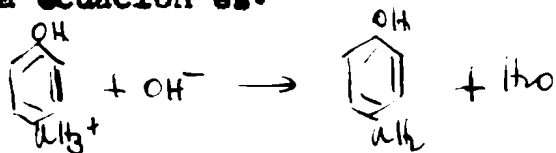
En cuanto al nitrobenzene de la capa superior lo evaporamos a sequedad y dejó un residuo muy chico en el que no pudimos reconocer al para-amino fenol. Así que hasta ahora creemos que la capa superior rica en nitrobenzene, no tiene cantidades grandes de para-amino fenol.

Una vez concentrada la solución, se procede a su enfriamiento con hielo y salmuera y nuevamente se cristaliza sulfato de para amino fenol.

Al líquido residual que aún tiene para amino fenol no precipitado y que tiene ya un color muy oscuro se lo puede alcalinizar.

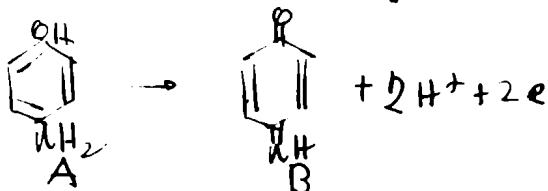
Hay varios métodos de alcalinizar estas soluciones. Algunos autores usan NaOH al 40 % p. ej. y llevan hasta alcalinidad hasta viraje del papel de tornasol. Otros con CO_3Na , y otros con CO_3NH_2 .

La ecuación es:



La base libre precipita en forma de precipitado blanco gelatinoso.

Esta base libre es muy inestable en medio alcalino:



Se oxida muy fácilmente

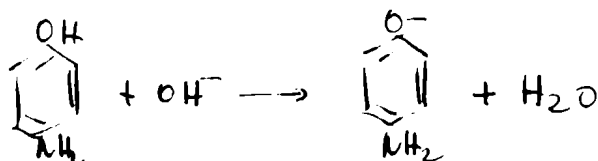
Su potencial de oxidación sería en primera aproximación

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2 \cdot [B]}{[A]}$$

en donde se observa que su poder reductor aumenta mucho en medio alcalino (o sea que su potencial de oxidación disminuye).

En parte para evitar esta oxidación por el aire, se agrega a las soluciones alcalinas SO_3Na_2 , que hace que la oxidación sea menor.

También debe cuidarse la alcalinidad, pues la base libre se redissuelve en medio alcalino, según la ecuación:



Al redisolverse pasa a un color azul cielo que al rato toma color violeta hasta negrozco.

De los métodos para alcalinizar preferimos el que usa CO_3Na_2 o CO_3Na , drogas que usamos en su forma comercial.

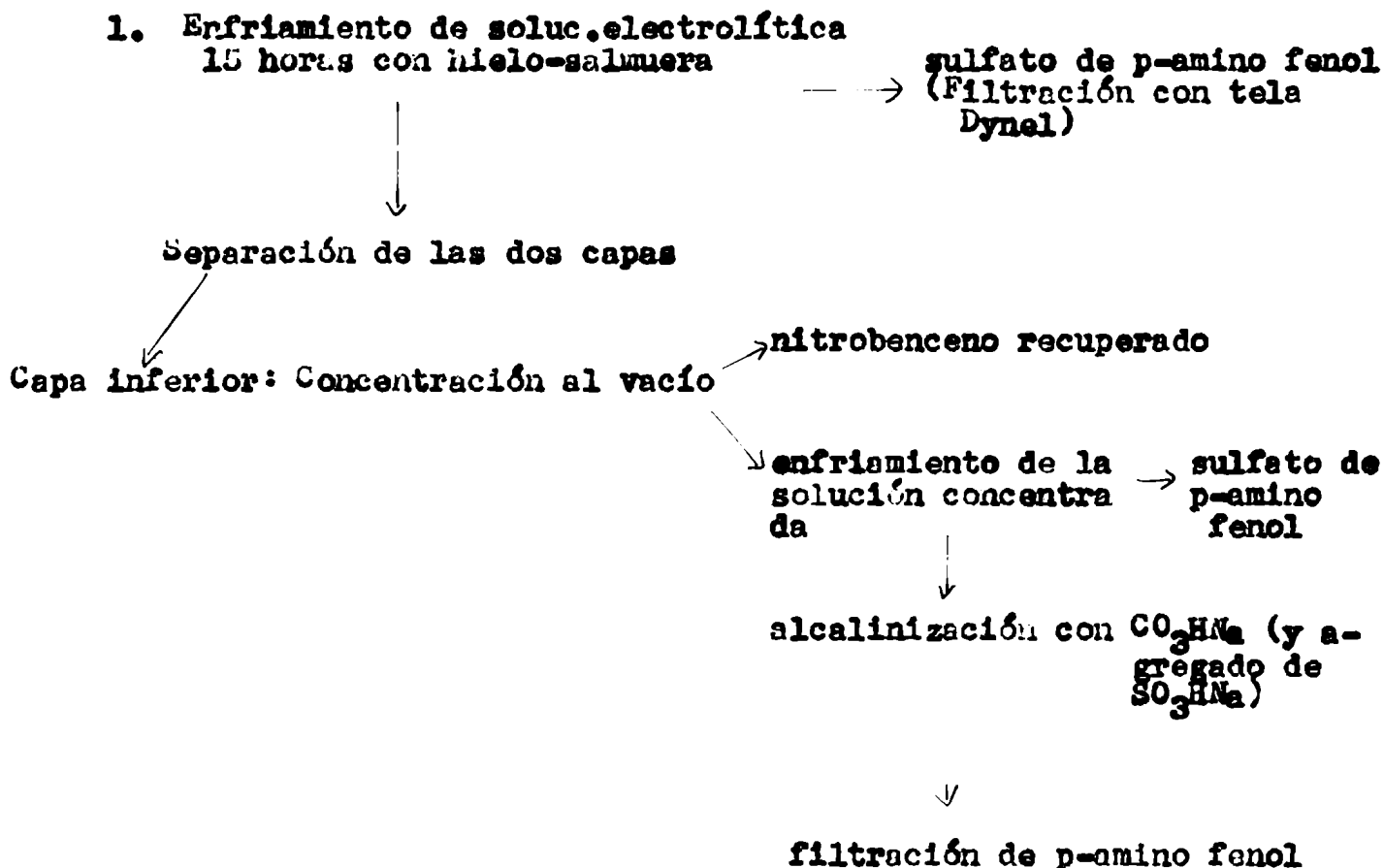
El uso de $NaOH$ hemos visto que es de mayor cuidado, pues se debe observar el viraje de papel de tornasol, y en ese medio el viraje es lento y se corre al peligro de pasarse. El viraje es lento y poco claro, pues al formarse el precipitado de para-amino fenol la solución se vuelve muy viscosa.

Este precipitado gelatinoso se filtra lo más rápidamente posible y después de filtrado se deja que la bomba aspire la humedad.

Se observa que va tomando un color marrón. Se seca con facilidad. En cuanto al material que se usa para filtrar diremos que, en la filtración del sulfato de para-amino fenol, debido a que la solución es muy ácida, hemos ensayado diversos materiales para filtrar. Por fin hemos visto que la tela filtrante Dynel da muy buenos resultados.

En cuanto a la filtración de la solución alcalina no hay dificultad de material filtrante, pero sí hay inconvenientes en que el filtro se tapa con el precipitado gelatinoso de la base libre. Como hemos dicho, esta filtración conviene hacerla lo más rápido posible para evitar fenómenos de oxidación que disminuyen rendimientos.

Esquema del proceso de separación del p-amino fenol:



Descripción de una experiencia usando ácido sulfúrico al 50 %

Se usó cátodo de plomo y ánodo de platino.

El católito estaba formado de 109 cm³ de nitrobenzeno en 300 cm³ de ácido sulfúrico al 50 %. El anólito: ácido sulfúrico al 50 %.

Se agregaron 10 cm³ de SO₄Cu N como catalizador:

Los datos de la electrólisis son:

i amperes	v voltios	temperatura ° C	hora
4,5	3,3	75	16 ¹⁵
4,75	3,3	69	16 ⁴⁰
6	3,5	76	
6,25	3,7		17 ³⁰

Se mejoró agitación. Ver explicación

6,5	3,5	78	17 ⁴⁰
7,5	3,6	86	17 ⁵⁵
8	3,8	88	18 ²⁰

Se suspendió a las 18²⁰ horas y luego se reanudó a las 19,30 hs.

6	3,8	50	
4,75	3,5	59	19 ⁵⁵
5,75	3,7		20 ¹⁵
6,25	3,8	65	20 ¹⁵
6,5	3,8	73	20 ⁴⁰

Se suspendió a las 20⁴⁰ hs. y se reanudó al día siguiente a las 10 hs.

<u>i</u> <u>amperes</u>	<u>v</u> <u>voltios</u>	<u>temperatura</u> <u>° C</u>	<u>hora</u>
6	3,7	40	10
6,25	4		10 ¹⁰
6,5	4,1		10 ¹²
5,5	3,9		10 ¹²
6	3,9		10 ¹⁵
6,5	3,8		10 ²⁵
4,5	3,5		10 ²⁵
4,5	3,5	65	10 ³⁰

Explicación: Primeramente electrolizamos durante 1 hora 15'. Las soluciones permanecían claras ya que el diafragma soldado con cemento Quigley de fraguado rápido anduvo muy bien. Pero se veía en el cátodo mucho desprendimiento de hidrógeno, a pesar de que la densidad de corriente era pequeño. Esto se explica porque la agitación no era eficiente y el contacto del nitrobenzeno con el cátodo no era correcto.

Al cambiar el agitador y colocarlo mejor se vió que disminuyó el desprendimiento de hidrógeno. Bajó el potencial de 3,7 a 3,5 y aumentó la intensidad de corriente de 6,2 a 7,5. En las electrólisis con ácido sulfúrico de 15 Bé el nitrobenzeno queda en la capa inferior y su agitación es más fácil. Aquí el nitrobenzeno queda arriba y en la agitación se debe tratar que fluya hacia abajo, formando corrientes de nitrobenzeno que se emulsionan en la capa de sulfúrico. Se usó el agitador del tipo 1 pág. 45

Haremos el cálculo para obtener intensidad de corriente promedio y cantidad de electricidad en amperes-horas.

i amperes	duración en minu- tos para ese valor de i	
4,6	25'	
6,1	50'	tiempo de electrólisis 3 horas 35' = 3,58 horas
6,5	40'	
7,8	25'	$i_p = \frac{\sum it}{t}$
5,25	25'	
6,75	20'	$q(\text{amperes-hora}) = i_p \times 3,58 \text{ horas} =$
5	10'	21,3 amperes ho- ras
6,5	2'	
5,5	3'	
6,25	10'	
4,5	5'	

Cálculo del rendimiento:

107,2 amp.-horas _____ 109,12 g de p-amino fenol
 21,3 _____ x = 21,6 g de p-amino fenol

Resumiremos el procedimiento químico seguido:

Se enfrió la solución electrolítica según el procedimiento esquematizado en la pág. 54. En esta experiencia el sulfato de p-amino fenol no precipitó. Como vemos, la formación del precipitado depende de la concentración en la solución del p-amino fenol y además de las impurezas o productos secundarios de electrólisis que tenga la misma.

Entonces se procedió a la concentración por evaporación al vacío, después de haber separado la capa superior nitrobencénica. Por evaporación al vacío se separó el resto de nitrobenceno no reducido, es de-

cir la parte soluble.

Una vez concentrada la solución se enfrió y precipitó el sulfato de p-amino fenol de color verde plateado. Se pesaron 12,37 g de sulfato. Adjudicándole al sulfato la fórmula $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$ vemos que por 109,12 g de p-amino fenol tenemos 207,12 g de sulfato. Entonces para 12,37 g tenemos 6,5 g de p-amino fenol.

Este cálculo es correcto, es decir que la fórmula del precipitado es la que se consideró, pues hicimos el título sobre una alícuota del mismo, y los datos correspondían.

Entonces, después de separar el sulfato filtrando con tela Dynel, al filtrado se le hizo una titulación. Se vió que aún tenía 6,9 g de p-amino fenol. La separación de esta cantidad se hubiera tenido que hacer por neutralización.

Para calcular el rendimiento vemos que la cantidad de p-amino fenol es de $6,9 + 6,5 \text{ g}$ ó sea 13,4 g.

$$\text{Rendimiento} = \frac{13,4}{21,6} = 62,1 \%$$

Ensayos con cátodo de Monel

La literatura de los últimos años aconseja para las reducciones orgánicas al cátodo de Monel, aleación de cobre y níquel. Pedimos a la The International Nickel Company, de N. York, una muestra de aleación, y se nos envió una chapa de 49 cm^2 . Como la chapa era muy chica para ser usada en la celda que teníamos, tuvimos que hacer otra celda experimental con un vaso de precipitado de 250 cm^3 .

Ahora bien, usando una celda tan chica es imposible la agita-

ción eficiente del electrolito. Así que no era conveniente trabajar con soluciones donde la agitación constituye el problema práctico de mayor importancia. Por eso decidimos usar un electrolito en donde el nitrobenzono estuviera disuelto, de manera que en esas condiciones la agitación perdiera su importancia.

Elejimos el medio electrolítico de Elbs, que consiste en nitrobenzono disuelto en una mezcla de ácido acético glacial y ácido sulfúrico.

Usamos las siguientes cantidades:

70 cm³ de ácido acético 99 %
 22 cm³ de ácido sulfúrico
 8 cm³ de agua
 15,3 cm³ de nitrobenzono

Los datos de la electrólisis son:

i amperes	v voltios	temperatura " C	hora	
5	3,7		10	Superficie catódica: 0,44 dm ²
6,25	4	38° C	1010'	
6,5	4,1		1012	Densidad de corriente: 5,7 amp/dm ²
5,5	3,9		1012	
6	3,9		1015	Cantidad teórica de p- amino fenol: 2,8 g
6,5	3,8		1025	Cantidad encontrada: 1,66 g
4,5	3,5		1025	
4,5	3,5	44°	1030	Rendimiento de corriente: 60,7 %

La temperatura fué fijada por la misma electrólisis. La reducción fué muy eficiente, si se piensa que se trabajó en condiciones adversas: sin agitación y con una densidad de corriente que era muy alta.

Con esa densidad de corriente usando cátodo de plomo, con seguridad que la reducción hubiera sido totalmente hasta anilina. No se observaron burbujas de hidrógeno, de manera que pensamos que el resto de la corriente se gastó en la reducción a anilina.

En resumen, en cuanto a la eficiencia electrolítica del metal Monel en las reducciones, se verifica que es muy buena.

Únicamente debemos señalar que se observó cierto ataque del Monel: al finalizar la electrólisis se presentó cubierto de cristales verdes de sulfato de níquel.

EXPERIENCIAS USANDO ACIDO SULFURICO DE DENSIDAD 1,198

En las experiencias anteriores hemos visto que el problema práctico, más difícil de resolver en la electrólisis, es la agitación. Ya sea usando solución de ácido sulfúrico 15 % o ácido de 50 % en ambos casos hay tendencia a la separación en dos capas. Y se puede mantener emulsificado el nitrobenzeno, únicamente con una agitación muy enérgica. En una celda de laboratorio se puede hacer esta agitación enérgica construyendo y distribuyendo el cátodo con respecto a la celda, de manera que el agitador sea capaz de originar la emulsión. Pero el problema se agrava cuando se usa una celda industrial, donde la misma simetría del cátodo y de la celda, impiden la agitación con agitadores potentes.

Nosotros hicimos ensayos variando la concentración del ácido sulfúrico, hasta llegar a una concentración tal que mantuviera emulsionado al nitrobenzeno espontáneamente. La concentración óptima del ácido sulfúrico vimos que era la de 333 g/litro. Esa solución que tiene una densidad muy parecida a la del nitrobenzeno, mantiene al mismo emulsionado por mucho tiempo. Se forma una emulsión de color blanco, lechosa, que de un día al otro permanece inalterada.

Formada esa emulsión basta una agitación débil y hecha con intermitencia, para que la emulsión se conserve durante toda la electrólisis. Con esa emulsión hemos realizado electrólisis con rendimiento muy bueno, comparando con las soluciones usadas anteriormente. Además se economiza la agitación.

También diremos que hemos ensayado el agregado de sustancias, que modificando la tensión superficial de la solución de ácido sulfúrico, influyen sobre la emulsificación del nitrobenzeno. Por ej. el oleato

de butilo cambia la tensión superficial del ácido, y así se observa que disminuye la persistencia de la emulsión de nitrobenceno, pues las gotas pequeñas tienden a formar gotas grandes.

1ª Experiencia usando nitrobenceno emulsionado en ácido sulfúrico de 333 g/litro ✓

De acuerdo a las experiencias realizadas para conseguir emulsificación máxima del nitrobenceno, habíamos determinado como concentración óptima en ácido sulfúrico la de 333 gramos por litro.

La primera experiencia la realizamos con las siguientes cantidades de catolito:

280 cm³ de ácido sulfúrico de 333 g/litro y
80 cm³ de nitrobenceno

A los 15 minutos de empezada la electrólisis, el líquido tomó color verde claro. Con el tiempo el color verde se oscureció a verde esmeralda.

Trabajamos con alto voltaje para ver en ese caso extremo, la producción de p-amino fenol. Sin embargo, la producción de hidrógeno, a igualdad de amperaje, en comparación a las experiencias anteriores era menor; lo que indicaba que la eficiencia de corriente era mejor. También observamos que al poco tiempo se formaban barros oscuros que se depositaban en la parte superior del compartimento catódico.

Los datos electrolíticos son los siguientes:

i amperes	v voltios	hora	
6	4	9 ^{50'} (empezó)	
5,1	4,3	10 ²⁵	La temperatura osciló entre 40° C y 47° C
5	4,6	10 ⁵⁰	
5	4,8	11 ⁵	
5,05	4,6	11 ²⁰	
5,05	4,6	11 ³⁵	Duración total:
5,06	4,5	11 ⁵⁰ - 12 (Se suspendió)	4 hs. 10'
5,14	4,2	14 ⁴⁰ (empezó) - 14 ^{45'}	i_p (intensidad promedio) =
5,17	4,1	15 ¹⁰	5,1 amperes
5,17	4,05	15 ³⁰	
5,17	4,05	15 ⁵⁰	
5,17	4,05	16 ¹⁰	amperes horas:
5,17	4,05	16 ³⁰	20,1
5,15	4,18	16 ⁴⁰ terminó	

Antes de comenzar la electrólisis se le agregó el sulfato de cobre como sal sólida. Recordemos que en las experiencias anteriores se agregaban unos 5 ml de solución 2 N de sulfato de cobre. En estas experiencias lo agregamos en forma sólida, para no variar el estado de emulsificación del nitrobenzeno.

Superficie del cátodo de plomo: 3,48 dm² (Usamos cátodo perforado).

Se empleó una densidad de corriente de 1,4 amperes/dm². De acuer-

do a esta densidad de corriente tan baja no tendría que desprenderse hidrógeno, sin embargo se notó desprendimiento. Eso se debe a que la superficie de un electrodo no basta para conocer la densidad de corriente real. La forma del electrodo y su ubicación en la celda influyen mucho, pues la parte más eficiente del electrodo es aquella donde terminan o empiezan las líneas del campo eléctrico (ver pág. 18)

En ciertas zonas de nuestro electrodo existe una densidad de corriente mayor que la máxima, para que no haya desprendimiento de hidrógeno.

Rendimiento:

De acuerdo a los amperes horas se debían obtener 21,2 g de p-amino fenol.

107,2 amp. horas	_____	109,12 g de p. amino fenol
20,9 " "	_____	x = 21,2 g de p.amino fenol

Por titulación se vió que había 13,6 g.

Rendimiento de corriente en base al p-amino fenol obtenido = 64 %. Este es el rendimiento más alto obtenido, comparándolo con los anteriores en que se trabajó con ácido sulfúrico de otras concentraciones. A pesar de haberse empleado un cátodo poco eficiente, en el que se observó desprendimiento de hidrógeno. Al neutralizar unos centímetros cúbicos de católito con hidróxido de sodio, se observaron las gotitas aceitosas de anilina que indican que también se formó en cantidades bastante grandes.

Esta fué la experiencia en que usando ácido sulfúrico ^{de} relativamente baja concentración, se obtuvo mejor rendimiento y eficacia en la reducción.

Tratamiento químico del electrólito

Terminada la electrólisis enfriamos la solución y observamos la precipitación del sulfato de p-amino fenol. Es la primera vez que se obtuvo directamente por enfriamiento la precipitación del p-amino fenol, trabajando con ácido sulfúrico diluido. Además de que el rendimiento ha sido bueno, no se observó la capa de nitrobenzeno que en los métodos anteriores tanto dificultaba las separaciones.

Después de filtrar, por tela Dynel, la solución ácida se trató con lechada de cal para neutralizar en parte el ácido sulfúrico y poder separar así más p-amino fenol. La neutralización se hizo hasta viraje al naranja de metilo (3,1 - 4,4 = zona de viraje).

Fué así que se separó más precipitado verde claro. A este precipitado se lo separó por filtración a través de papel de filtro común, ya que la solución no era tan ácida. En cuanto a la composición de este precipitado se vió que era una mezcla de sulfato de p-amino fenol con sulfato de calcio. De acuerdo a los análisis del precipitado, no había en él más de 5 % de p-amino fenol. El resto era sulfato de calcio.

En cuanto al precipitado que separó directamente por enfriamiento se vió que pesaba 14,23 gramos, en donde había 7,5 g. de p-amino fenol. Es decir que había precipitado el 55% del p-amino fenol total directamente por enfriamiento.

Es de hacer notar que la solución después de separarle el p-amino fenol con la lechada de cal y filtrar, el filtrado quedó con color violeta que suponemos es debido a la cantidad de anilina.

Segunda electrólisis con $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ disuelto en H_2SO_4 de 333 g/l.

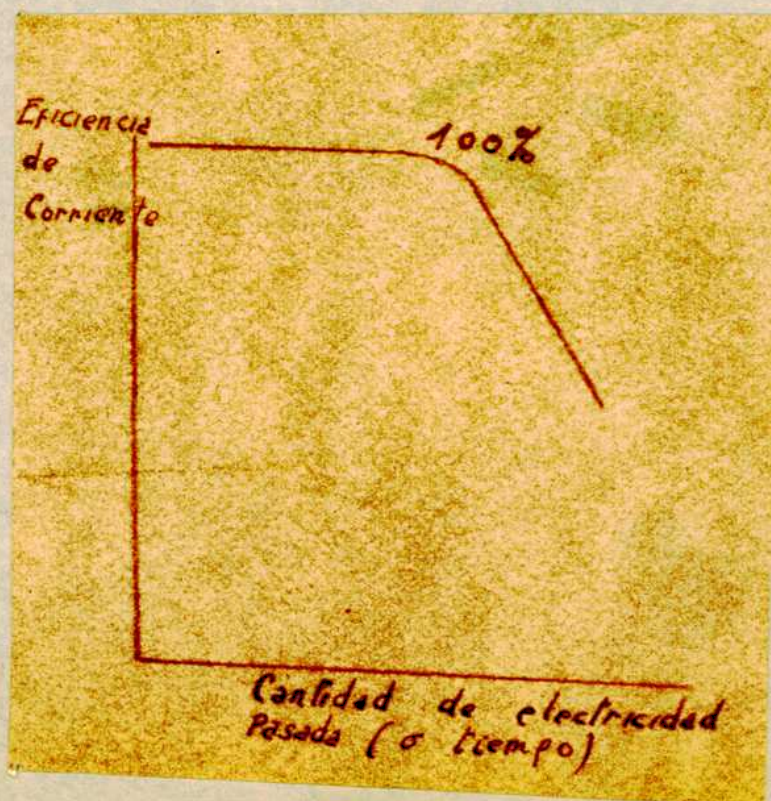
Usamos 270 cc de H_2SO_4 333 g/l y 90 cc. de $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ como solución catódica.

Según la tabla con los datos electrólíticos vemos que durante 9 horas y 15 minutos se trabajó con un amperaje de 3,1 amperes como promedio. En la segunda parte de la experiencia se trabajó durante 10 horas con un amperaje mayor y que era de un valor promedio de alrededor 4,6 amperes.

Sacamos muestra al finalizar la primera parte de la electrólisis (después de la hora 20⁴⁵) y allí se calculó la cantidad de p-amino fenol por titulación y se vió que había habido una eficiencia de corriente de 68,4 %.

Después de las 10 horas siguientes de electrólisis se tituló sobre el producto final de la electrólisis y se vió que el rendimiento de corriente en base al p-amino fenol obtenido era de 65 %.

Como se vé la segunda parte de la electrólisis no tuvo tan buen rendimiento. Esto se aclara bien pensando que se trabajó con mayor potencial y que el desprendimiento de burbujas fué mayor. Además en toda electrólisis el rendimiento de corriente disminuye con el tiempo según la curva:



Datos de la segunda electrólisis con solución de nitrobenzeno emulsiona-
do en H_2SO_4 de 333 g/litro.

	tiempo	i amperes	V voltios	temperatura
Empezado	11 ³⁰ hs.	3,5 A	V = 3,8 v	T = 27° C
	11 ⁵⁰	2,8	3,3	28° C
	12 ¹⁰	3,4	3,4	29° C
	13	3,2	3,6	32° C
	14	3,6	4	36
	14 ³⁰	3,1	3,6	36
	15	3,1	3,7	35,5
	15 ⁵⁰	3	3,6	36
	16 ³⁰	3	3,6	35,5
	17 ²⁰	3,1	3,7	35
	18 ⁰⁵	3	3,8	34
	18 ⁴⁰	3	3,8	33
	19 ²⁵	3	3,8	33,5
	20 ¹⁵	3	3,85	33
Se suspendió	20 ⁴⁵	2,7	3,8	33
Continuó	7 ⁴⁵	4,9	3,9	29
	9	4,8	3,7	34
	10 ³⁰	5	3,9	36,5
	11 ⁵⁰	5	3,8	37
	14 ⁴⁰	4,8	4,2	39
	16 ²⁰	4,1	4,4	39
	17 ³⁰	4,1	4,5	38
Terminó	17 ⁴⁵	4,5	4,2	37

Tratamiento químico

Se precipitó por enfriamiento algo de sulfato de p-amino fenol. A pesar de haber electrolizado más tiempo que en la primera electrólisis (73,9 ampere-horas), casi no hubo precipitación del sulfato de p-amino fenol por enfriamiento. Creemos que se debe esto a que hay muchas impurezas que obstaculizan la precipitación. Veremos que en la electrólisis siguiente (la tercera), a pesar de gastar menos amperes-horas hubo muy buena precipitación. Creemos que en este caso al usar un cátodo no del todo bueno, y habiendo en él zonas donde la densidad de corriente es alta, en esas zonas la reducción se desvía hacia productos más reducidos que el p-amino fenol, que no solamente bajan el rendimiento sino que también estorban la precipitación.

Entonces agregamos la cantidad de lechada de cal necesaria para llegar a la zona de viraje de naranja de metilo, enfriamos en hielo y dejamos enfriar durante toda la noche.

En ese medio de pH alrededor de 5, pensamos que el sulfato de calcio no precipitaría en cantidades grandes.

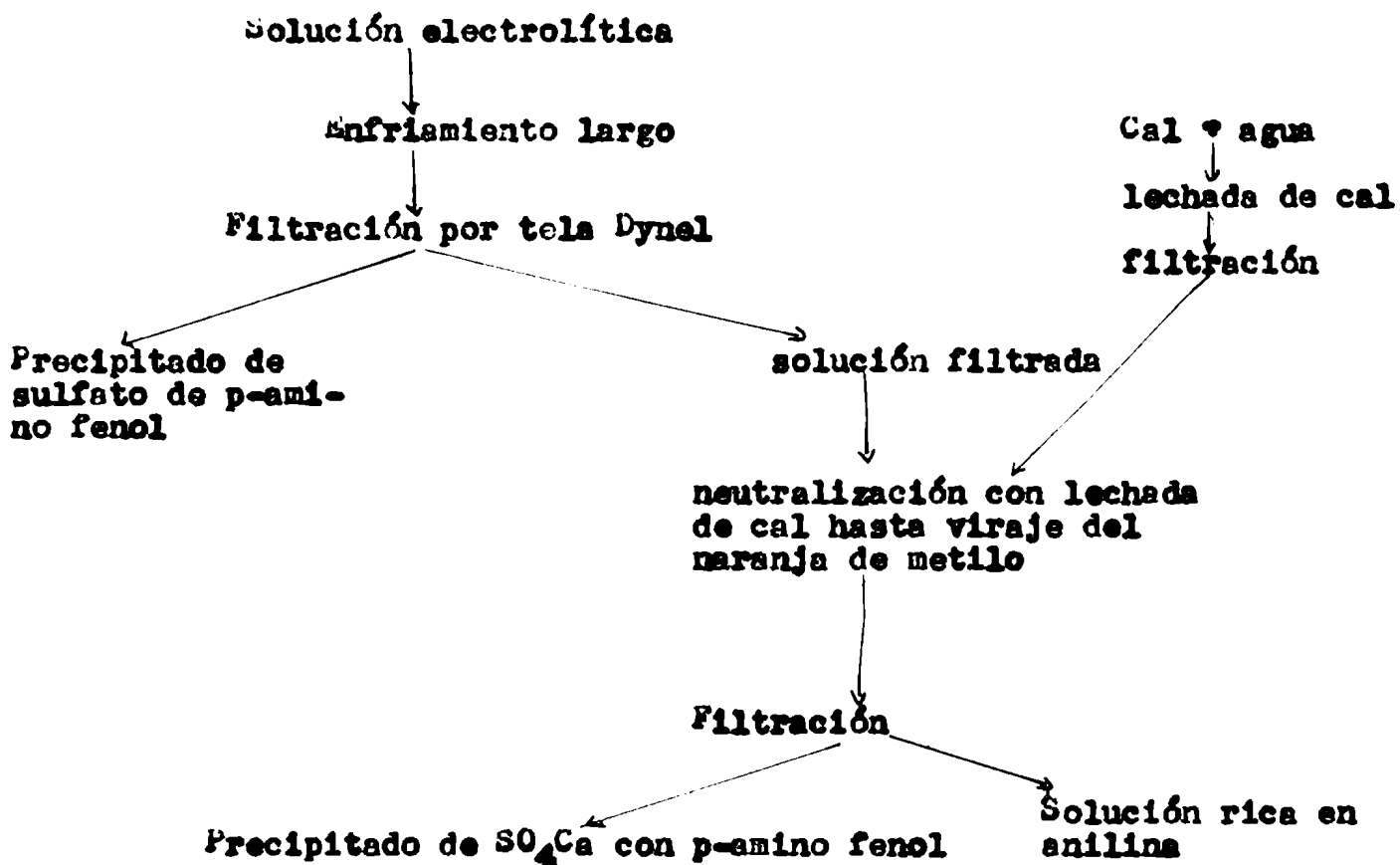
Después de dejar toda la noche enfriando con hielo filtramos con Buchner y papel de filtro, y así separamos un precipitado de color verdoso, que fué lavado con agua. El filtrado pasaba con el color rosado característico de las soluciones de p-amino fenol en medio ácido.

Secamos luego el precipitado, que quedó de color verde esmeralda claro. Al analizarlo vimos que tenía como promedio un porcentaje de 38 % de Ca , lo cual indica que el precipitado estaba formado en gran proporción por sulfato de calcio.

Como se ve, el método de la precipitación con neutralización previa con lechada de cal no dió gran resultado. Creemos que se justifica esa neutralización, cuando ya se separó por lo menos el 50 % del

p-amino fenol en la precipitación previa sin agregado de nada.

Resumimos aquí los pasos del método:



Tercera electrólisis usando suspensión de nitrobencono en H_2SO_4 de 333 g/litro

católito { $80 \text{ cm}^3 \text{ NO}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 $280 \text{ cm}^3 \text{ de } H_2SO_4 \text{ de } 333 \text{ g/litro}$

Los datos electrolíticos son:

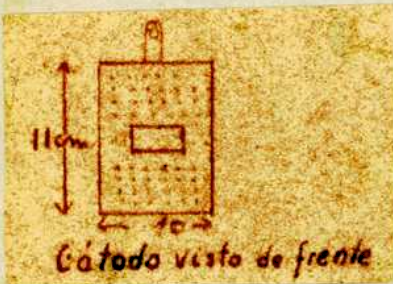
	Hora	i amperes	v voltios	temperatura °C
Empezó	8 ¹⁵ hs.	5 A	3,7	20,5
	8 ⁵⁰	5,5 A	3,6	27
	9 ⁴⁵	7	3,9	37
	12 ¹⁰	4,9	3,6	36
	13 ²⁰	4,9	3,6	36
	15 ⁵⁰	4,7	3,6	34
	16 ⁴⁰	4,7	3,6	35
Terminó	17 ²⁰	4,5	3,7	35

En esta electrólisis, que es la que dió mejor rendimiento, modificamos el cátodo. De acuerdo a lo dicho en la pág. 18 vimos que la superficie total de un electrodo, no era de valor real para el cálculo de la densidad de corriente en ese electrodo considerado. Es más exacto calcular la densidad de acuerdo a la superficie efectiva o sea la superficie en donde empiezan o terminan las líneas de flujo del campo eléctrico.

En las electrólisis anteriores teníamos superficie de cátodo de $3,48 \text{ dm}^2$ si consideramos toda la superficie. Experimentalmente se sabe que se necesita una densidad de corriente de 3 amp/dm^2 , para que ocurra desprendimiento de H_2 . Entonces con nuestro cátodo se necesita-

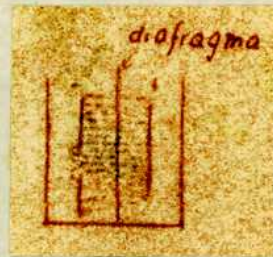
rían unos 10 amperes como mínimo para que se vieran burbujas de hidrógeno. Sin embargo ya con 4 amperes el desprendimiento era grande. Es decir, que hay zonas donde la densidad de corriente supera la densidad máxima de 3 amp./dm².

En esta experiencia cambiamos el cátodo, que era de forma casi circular y le dimos una forma más rectilínea. Además abrimos en él una ventana, de manera que en la parte de atrás fueran a terminar también líneas de fuerza:



Cátodo visto de frente

El cátodo está perforado. Las perforaciones y la ventana ayudan a la circulación del líquido.



Celda y electrodos vistos de perfil. Obsérvese como la ventana sobre el cátodo

hace posible que la superficie posterior también trabaje, y ayude a la circulación del líquido.

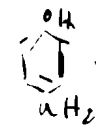
Con este cátodo obtuvimos una electrólisis muy eficiente. Se calculó la eficiencia de corriente en base al p-amino fenol y se vió que era igual a 72 %, resultado al que nunca habíamos llegado.

Como líquido anódico usamos una solución diluída de H₂SO₄ (22 g/l). De esta manera, tratamos de que la solución catódica sea lo menos ácida posible al final de la electrólisis, pues al ser menos concentrada en H⁺ el líquido anódico, por supuesto, que difunden menos

iones H^+ a través del diafragma.

La concentración final de H^+ en el cátodo se calculó titulando la acidez. Se vió que ésta era igual a 98 gramos/litro de H_2SO_4 . Se tituló al viraje de indicador fenolftaleína.

Para separar el p-amino fenol tratamos con la cantidad necesaria de NaOH (al 25% para neutralizar los 98 gramos/litro de H_2SO_4). Agregamos el NaOH enfriando la solución y tratando de no agregar exceso, lo cual se conoce enseguida por el cambio de color. Así se obtuvo un precipitado de color verde esmeralda muy abundante, y que fué fácil filtrar ya que el medio era muy ligeramente ácido. El precipitado verdoso se secó después de haberlo lavado con agua y se pesó. Su peso era de 70 gramos.

De acuerdo al título con p-amino fenol y considerando la cantidad de nitrobenzeno usada sabemos que había 61,5 g de p-amino fenol. Si consideramos la fórmula del precipitado pesado como  SO_4H_2 vemos que a 70 gramos corresponden 36,5 gramos de p-amino fenol, lo que significa que la precipitación ha sido del 60 % de p-amino fenol formado.

EXPERIENCIAS EN ESCALA DE PLANTA PILOTO

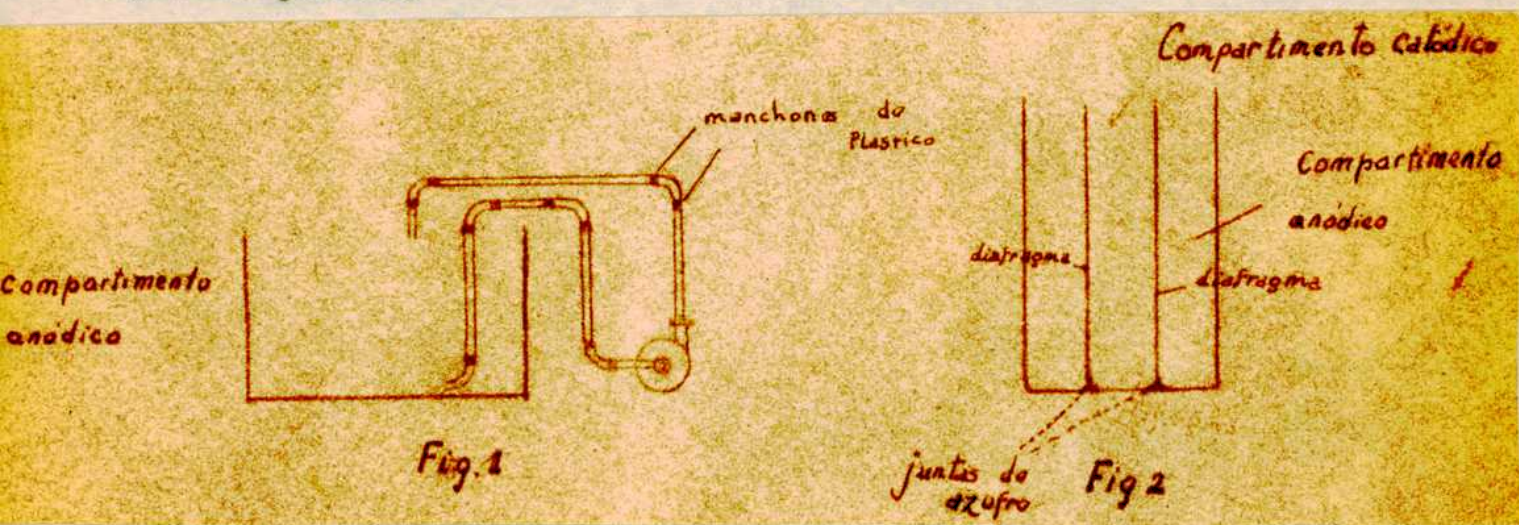
Una vez encontrado las condiciones de electrólisis que dieron mejor rendimiento en p-amino fenol, pasamos a hacer experiencias en escala mayor.

Aquí aprovechamos para agradecer al Jefe de la Planta de Cloro-Soda que nos permitiera usar las instalaciones de la Planta, el Ingeniero Jorge Pellegrini.

Como fuente de potencial constante, hubiéramos necesitado un dínamo de una capacidad suficiente para dar un amperaje de más de 100 amperes, a un voltaje de alrededor de 3,5 volts. Careciendo de este dínamo, elegimos como fuente de potencial constante los bornes de una celda de cloro-soda, es decir una de las celdas donde se electroliza salmuera.

Calculamos que nos convenía la celda de menor voltaje entre sus electrodos, y así fué que elegimos la celda cuyo voltaje era de 4,2 volts.

Usamos celdas de material cerámico. En la figura 2 se ve la celda de perfil.



El compartimento catódico tiene una capacidad de unos 15 litros. Está separado de los dos compartimentos anódicos por dos diafragmas. Los diafragmas están soldados a la pared de la celda por azufre, que es el

material que resiste bien el medio sulfúrico y no se disuelve con el nitrobenzeno, como ocurre con los plásticos.

Para lograr una buena agitación usamos una bomba que hacíamos funcionar intermitentemente. Esta bomba nos aseguraba que en el caso de que se rompiera la emulsión del nitrobenzeno en el ácido sulfúrico, haciendo circular el líquido a través de la bomba, se producía una emulsión de muy buena calidad. En efecto, siendo esta bomba centrífuga y de bastante revoluciones su rotor emulsionaba al nitrobenzeno. A la salida de la bomba se observaba una emulsión lechosa.

Entonces, construimos una cañería que alimentaba a la bomba y que aspiraba el líquido catódico en el fondo del compartimento catódico. Luego lo agitaba y lo mandaba a la parte superior del compartimento.

La tubería se construyó toda en vidrio, ya que el plástico que teníamos (cloruro de polivinilo) se disolvía en la solución. La unión de los distintos tramos de los tubos de vidrio se hicieron con manchones de plástico, cuya superficie de contacto con la solución era mínima (Fig.1). La bomba centrífuga era de acero inoxidable.

El esquema de la instalación es muy sencillo. La celda de p-amino

no fenol está en paralelo con la celda de cloro-soda. A través de la celda de cloro soda pasan 10.000 amperes, por eso se tuvo gran cuidado de colocar

un interruptor muy seguro, y que saltara para 200 amperes. La importancia de un buen interruptor se ve enseguida, si se piensa que cualquier cortocircuito entre los electrodos de la celda de cloro soda, puede traer como consecuencia la explosión de la misma.

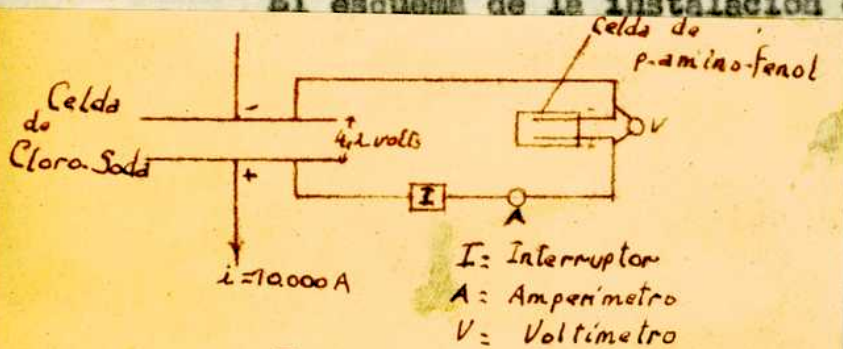


Fig. 3

En la figura 3 con A indicamos un amperímetro que nos daba el amperaje en la celda de p-amino fenol, y con V el voltímetro en paralelo con los electrodos de la misma.

Nosotros tomamos como fuente de potencial la celda que tenía el menor potencial y que tenía 4,2 volts. De esta manera en nuestra celda teníamos un potencial de alrededor de 3,2 volts que como sabemos es el potencial ideal para nuestra experiencia.

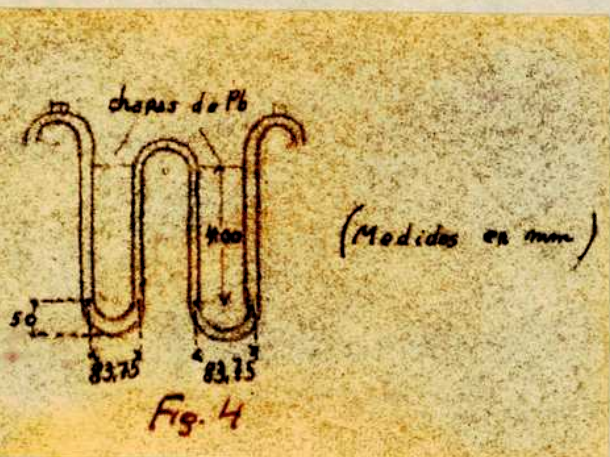
Por un cálculo sencillo y tomando los datos de la 2ª experiencia en la que trabajamos con 120 amperes, vemos como se distribuye el potencial constante que tomamos de la celda de cloro soda:

$$4,2 = 3,2 + ri \quad \text{donde } r = \text{resistencia del circuito externo} \\ \text{(interruptor, cables, conexiones, aparatos de medida).}$$

y para $i = 120$ amperes

$$r = 0,008 \text{ } \curvearrowright$$

La forma del cátodo de plomo se ve en la figura. Consiste en un caño de plomo hueco. Este caño tiene un diámetro de 1,85 cm.. Sabiendo que hay dos cátodos como el de la figura, vemos que para calcular la superficie de plomo dada por el caño sumergido podemos considerar:



$$8 \times 45 \text{ cm} = 360 \text{ cm de long. de caño sumergido}$$

$$\text{Superficie: } 3,14 \times 1,85 \times 360 = 2.100 \text{ cm}^2$$

A esta superficie hay que sumarle la contribución de las chapas de plomo, que como se ve en la figura tienen 40 cm de altura y alre-

dedor de 8,4 cm. de ancho.

Entonces: $8,4 \times 40 = 336 \text{ cm}^2$ y como son 4 chapas entre los dos electrodos usados tenemos:

$$336 \text{ cm}^2 \times 4 = 1.344 \text{ cm}^2$$

Entonces la superficie total del cátodo sería:

$$3.444 = 34,4 \text{ dm}^2$$

Si queremos trabajar con una densidad de corriente de 3,5 amperes/ dm^2 no debemos pasar de 120 amperes.

El sistema de refrigeración del cátodo consiste en mandar agua a través del caño de plomo que forma su soporte. Se refrigera en el caso en que la temperatura de la celda podría ser perjudicial para las soldaduras de azufre. Nosotros tuvimos que usar muy poco la refrigeración.

Conviene agregar que debe cuidarse mucho el manipuleo de los diafragmas de las celdas. Cuando se rajan se los puede soldar con alguna resina y calentando para la soldadura con soldador eléctrico. Pero estas resinas deben colocarse del lado del compartimento anódico, pues del lado del cátodo ocurre la disolución de la resina a causa del nitrobenzeno. Experimentalmente hemos comprobado que para estos trabajos no conviene usar ni plásticos ni resinas. Los plásticos de polivinilo se atacan instantáneamente por el nitrobenzeno puro y algo menos con el nitrobenzeno suspendido en el ácido sulfúrico. La goma común también se ataca.

En las dos experiencias que realizamos, usamos dos cátodos de plomo (de la forma que se observa en fig. 4).

Experiencia número 1

Usamos una carga formada por 10,5 litros de ácido sulfúrico de 333 g/litro y 3 litros de nitrobenzeno puro, para uso técnico.

Como solución anódica usamos un sulfúrico de 300 g/litro.

Duración de la electrólisis: 8 horas 30 minutos.

Amperaje: 100 amperes

Voltaje: 3,7 volts.

Al principio usamos 3 ánodos de platino y luego cuatro (ver la influencia de la superficie anódica sobre el potencial de la celda y el potencial del cátodo en la pág. 21).

El hecho de haber trabajado con tres cátodos en lugar de cuatro, produjo una distribución anormal en las líneas de fuerza del campo eléctrico.

$$\text{La densidad de corriente} = \frac{100}{34,4} \sim 3 \frac{\text{amp.}}{\text{dm}^2}$$

Amperes horas : 850

A pesar de la baja densidad de corriente con respecto al cátodo se vió bastante desprendimiento de hidrógeno. Esto no ocurrió en cambio en la 2ª experiencia, donde se trabajó con distinta distribución en la zona anódica, y por lo tanto mejor distribución del campo eléctrico sobre el cátodo.

Fuera de las burbujas de hidrógeno que indicaban demasiado alto potencial del cátodo, lo demás anduvo bien. La cañería de vidrio que une la celda con la bomba, permite ver a simple vista la marcha de la reacción por el cambio del color del católito.

Se ve pasar la solución del color amarillo a amarillo más oscuro, luego al verde y luego a un color azulado.

La temperatura permaneció entre 55° a 60° C. No necesitamos usar la refrigeración.

Conviene decir que usamos como en las experiencias de laboratorio, al sulfato de cobre como catalizador. Lo agregamos en forma sólida para no modificar la concentración del ácido sulfúrico.

Con el transcurso de la electrólisis por evaporación, disminuye el volumen de líquido en el ánodo. Nosotros lo repusimos con la solución que usamos como anolito (ac. sulfúrico 300 g/litro). Esto es lo que hicimos en la 1ª experiencia. En la 2ª repusimos el volumen de anolito agregando agua directamente.

Una vez dado término a la electrólisis sacamos los líquidos por sifón. Las paredes de la celda y los cátodos quedaron cubiertos de barras verdes oscuras, que eran sulfato de p-amino fenol, según después analizamos en el laboratorio.

Se lavó bien la celda y los cátodos.

Titulamos las soluciones e hicimos el cálculo de la cantidad de p-amino fenol. Se obtuvieron 346 gramos. Teóricamente por la cantidad de amperes debió obtenerse 867 gramos.

Es decir que hubo un rendimiento al $\frac{346}{867} = 40\%$ con respecto al p-amino fenol.

Con respecto al ánodo diremos que después de terminar la electrólisis hicimos la titulación de la acidez, viendo que había permanecido constante durante la electrólisis. Esto se comprende, ya que en el ánodo la reacción es:



átomo de oxígeno que se forma. Además existe migración del H^+ hacia el cátodo, de manera que no es sorprendente que la acidez en el ánodo reste invariable; es consecuencia de que la formación de H^+ sea paralela y tenga la misma velocidad que la desaparición de H^+ por migración.

La cantidad de H^+ que llega al cátodo depende de la concentración en el ánodo del ácido sulfúrico.

Segunda experiencia

Se electrolizó durante más tiempo.

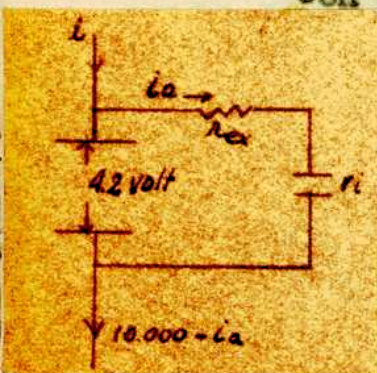
La carga fué semejante a la primera experiencia: 10,5 litros de ácido sulfúrico de 333 g/litro. El ácido sulfúrico que se usó fué el empleado para acumuladores. Se usaron 3 litros de nitrobenzeno para uso técnico.

Anólito: ácido sulfúrico de 250 g/litro. El volumen que se evaporó durante la electrólisis se repuso con agua.

Se usaron cuatro ánodos de platino.

Para mejorar el campo eléctrico se acercaron más los electrodos al diafragma.

Con esto se disminuye la caída ohmica en la celda ($r_i i_a$)



r_{xx} : resistencia del circuito exterior

r_i : " de la celda

i_a : corriente que pasa a través de la celda de p-amino fenol

i : corriente total que entra a la celda de cloro-soda (≈ 10.000 amperes)

Tenemos que: $4,2 = \Delta V + r_{ex.} i_a$

donde ΔV = caída de potencial en la celda de p-amino fenol

$$\text{y como } \Delta V = \Delta E + r_i i_a$$

ΔE : diferencia de potencial en los electrodos

$$\therefore 4,2 = \Delta E + r_i i_a + r_{ex} \cdot i_a$$

Si acercamos los electrodos al diafragma aumentamos $r_{ex} \cdot i_a$, ya que la resistencia externa del circuito es constante y aumenta i_a . Entonces ΔV disminuirá, y trabajaremos con menor caída de voltaje en la celda, lo cual hace mucho más económico el proceso (ver pág. 6).

En esta segunda experiencia se trabajó con un amperaje constante de 120 amperes.

El voltaje de la celda fué de 3,2 volts. (osciló entre 3,1 a 3,3 volts). No se notó burbujeo de hidrógeno, lo que demostró que se había mejorado las condiciones eléctricas con respecto a la primera electrólisis.

La duración de la electrólisis fué de 16 horas, 40 minutos. La cantidad de amperes horas fué de 2000 amperes horas.

Por titulación se vió que la cantidad de p-amino fenol formado era de 1.100 g.

Por lo tanto el rendimiento fué de 84 %.

BIBLIOGRAFIA

- S. GLASSTONE y A. LIDLING - Electrolytic Oxidation and Reduction
- S. GLASSTONE - Introduction to Electrochemistry
- S. GLASSTONE - Textbook of Physical Chemistry
- CREIGHTON and KOHLER - Electrochemistry
- MANTILL - Industrial Electrochemistry
- KIRK-OTMER - Enciclopedia - Tomo I, pág. 735; Tomo II, pág. 450
- GRIGNARD - Traité de Chimie Organique - Tomo VI, pág. 995
- G. BRUHAT - Electricité
- ENGELHARDT - Handbuch der technischen Elektrochemie
- HARMAN y CASON - Desarrollo del método de preparación de p-benzoquinona de nitrocompuestos aromáticos vía Reducción electrolytica a p-amino fenol., The Journal of Organic Chemistry, Vol. 17, N° 7, pág. 1 047 (julio 1952)
- DAVID GRESER - The electrolytic preparation of para-aminophenol, Trans. Am. Electr. Soc., Vol. 52, pág. 95, año 1927 (Referencia del Chemical Abstracts, vol. 21, pág. 3315)
- Mc DANIEL - SCHNEIDER and BALLARD - The electrolytic manufacture of para aminophenol. Trans. Am. Electrochem. Soc. Vol. 39, pág. 441, año 1921. (Referencia Chemical Abstracts: Vol. 15, pág. 2256).
- ULLMAN : Enciclopedia de Química Industrial - 2ª edición alemana, tomo 8, pág. 347-348
- ELECTROLYTIC REACTIONS - (Colección Technique of organic Chemistry de Weissberger).

K. Y. ...

...

INDICE

	Pág.
<u>PARTE TEORICA</u>	
Definición	1
Reacciones químicas del proceso	2
Eficiencia de corriente	2
Termodinámica y energética del proceso	3
Generalidades sobre reducciones orgánicas	7
Electrodos. Sobrevoltaje	12
Forma de los electrodos. Su preparación	15
Densidad de corriente: su definición y limitaciones prácticas	18
Influencia de la superficie anódica sobre el potencial del cátodo y la corriente	21
Propiedades químicas del para-aminofenol	24
Reacciones de reconocimiento	25
Precipitación del sulfato de para-aminofenol	26
<u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
Circuitos eléctricos para experiencias de laboratorio	28
Celda electrolítica	29
Métodos de análisis	32
Descripción general de las experiencias	35
Primera serie de experiencias realizadas	39
Segunda serie	40
Tercera serie. El problema químico de la separación del para-aminofenol	52
Ensayos con cátodo de Monel	60
Cuarta serie. Experiencias usando emulsiones de nitrobenzeno en ácido sulfúrico de densidad 1,198	63
Experiencias en escala de planta piloto	75
Bibliografía	83
