

## Tesis de Posgrado

# Influencia de algunas variables en la síntesis benceno por electrólisis del ácido dihidro (O) ftálico delta 3-5 trans

Griot, Aldo

1946

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](http://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](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Griot, Aldo. (1946). Influencia de algunas variables en la síntesis benceno por electrólisis del ácido dihidro (O) ftálico delta 3-5 trans. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0405\\_Griot.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0405_Griot.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Griot, Aldo. "Influencia de algunas variables en la síntesis benceno por electrólisis del ácido dihidro (O) ftálico delta 3-5 trans". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0405\\_Griot.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0405_Griot.pdf)

UNIVERSIDAD NACIONAL BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES  
Escuela de Química

Tesis  
Para optar al título de Doctor en Química  
por  
ALDO CHLOT

*Tesis 405*

Buenos Aires, Marzo de 1946.



Agradezco:

Al profesor Doctor Enrique V. Zappi su gentileza al permitir el uso del laboratorio de Química Orgánica para estar en su trabajo y a mi compañero y amigo Doctor Eduardo Pascualelli por haberme sugerido el tema y colaborado durante su desarrollo.

**INFLUENCIA DE ALGUNAS VARIABLES EN LA SINTESIS**

**BENCENO POR ELECTROLISIS DEL ACIDO**

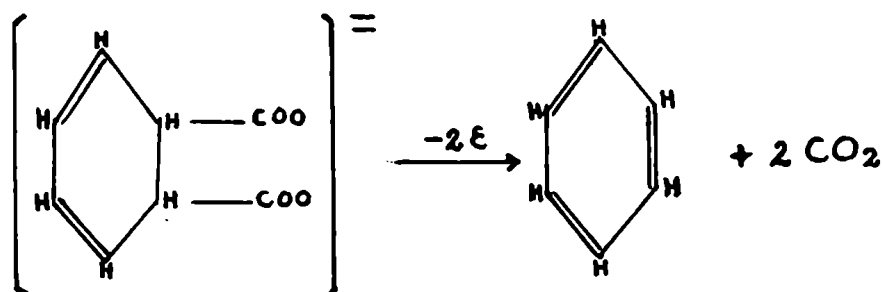
**DIHIDRO (O) FENILICO  $\triangle^{3-5}$  TRANS**

Plan de trabajo.

- 1) Introducción.
- 2) Antecedentes y parte teórica.
- 3) Determinación de la influencia de :
  - a) Concentración.
  - B) Características de la corriente empleada.
  - c) Alcalinidad.
  - d) Temperatura.
  - e) Naturaleza del catión.
  - f) Agregado de bicarbonato de sodio.
  - g) Naturaleza del solvente.
- 4) Conclusiones.
- 5) Bibliografía.

## INTRODUCCION

En un trabajo reciente publicado en Anales de la Asociación Química Argentina, E. Pasquinelli (17) anuncia que ha realizado una nueva electrólisis de Kolbe, obteniendo bencol a partir del ácido dihidro-(o)stálico  $\triangle^{3-5}$  trans, es decir que dicho ácido sufre una descarboxilación al realizarse su electrólisis en solución acuosa y con electrodos de platino. La reacción sería la siguiente:



Quedaba en pie el estudio de los rendimientos en bencol al realizarse la electrólisis bajo diversas condiciones.

Tal ha sido el objeto de este trabajo, cuyos resultados someto a vuestra consideración.

# FOFNA

## ANTECEDENTES Y PARTE TEORICA

En el año 1849 Hermann Kolbe descubrió la síntesis que lleva su nombre y posteriormente numerosos investigadores realizaron estudios sobre la misma. Entre los que más se destacaron pueden mencionarse Fichter, Glasstone, Brown, Walker, Murray, Salanze y otros que han ido ampliando el campo de la reacción y dando explicaciones sucesivas hasta llegar hasta lo que se considera la interpretación fidedigna de los fenómenos que ocurren en ella.

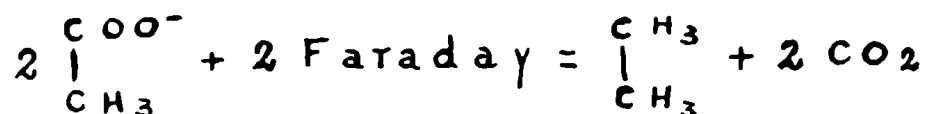
En un principio los esfuerzos se encañaron hacia la realización de la síntesis en la serie grasa comprobándose que si bien puede ser generalizada en esa serie sin embargo en muchos casos toma otros caminos dependiendo mucho de las condiciones de trabajo; así vemos que en la electrólisis de los ácidos propiónico y butírico se obtienen olefinas en lugar del esperado hidrocarburo.

Los esfuerzos para extender el campo de su aplicación hacia la serie aromática no tuvieron éxito hasta el año 1938 cuando se consiguió realizarla pero en medio <sup>no</sup> acuoso.

# FORMA

En cuanto a la interpretación del mecanismo de la reacción de Kolbe ella ha sufrido cambios a través del tiempo, con el fin de cubrir todos los hechos observados.

Así vemos que Kolbe interpretó su reacción diciendo que en la electrólisis del acetato de sodio o de potasio se obtenía el radical metilo del ácido acético. Posteriormente se ocuparon de esta reacción y de su interpretación Cum Brown (1) y James Walker (1891), explicándola en esta forma; cuando se produce la descarga de los aniones acetatos la síntesis se realiza pues estos sin su carga negativa no pueden existir y entonces pierden anhídrido carbónico y forman etano:

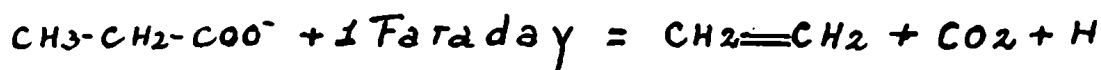


Esta interpretación no es aceptable ya que no explica la marcada influencia del material del electrodo ni tampoco la causa por la cual no hay desprendimiento de oxígeno.

El Dr. Fr. Fichter (2) dice lo siguiente referente a esa interpretación: "Sin desear aparecer ingrato con los fundadores de la teoría de la descarga citaré algunos hechos que militan en su contra; cuando un propionato en lugar de un acetato se electroliza, un nuevo tipo de reacción ocurre y se obtiene etileno al lado del cual se pre-



señala con pequeño rendimiento el esperado hidrocarburo sintético que debe formarse, butano. Las ecuaciones de estas reacciones serían:"



Posteriormente a la teoría de la descarga de los iones el Profesor C. Schall (3) sugirió una teoría basada en que el oxígeno anódico activo en una acción puramente química oxidaba al ion acetato hasta la formación de peróxido el cual se descomponía posteriormente.



Los productos de descomposición térmica del peróxido de acetilo y otros peróxidos, da evidencia a esta teoría; pero la influencia del material del anodo, el agregado de sales y catalizadores para la descomposición del agua oxigenada no pueden fácilmente ser explicados.

Otro hecho es que tomando como ejemplo una electrólisis de acetato de sodio el cátodo da hidróxido de sodio y el anodo anhídrido carbónico; ambos dan bicarbonato de sodio y tan pronto como entra esta sal en solución la reacción

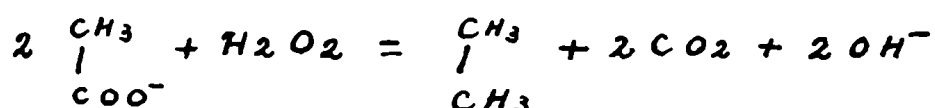
se desvía dando además de etano, alcohol metílico. Este último producto se transforma en el principal si se agrega al principio bicarbonato de sodio a la solución del acetato; esta desviación de la reacción de Kolbe es llamada reacción de Hofer y Moest, sus descubridores.

Posteriormente Fichter aceptó con ligeras variantes esta teoría diciendo que la reacción de Kolbe podía considerarse como una reacción de pura oxidación, lo que también había sido sostenido con anterioridad por R. E. Gibson. Esta teoría está apoyada por el hecho de que los peróxidos obtenidos por otros métodos, dan los mismos productos de descomposición térmica que en la electrodescomposición de la de Kolbe.

Fichter (2) dice, "Para evitar cualquier falsa interpretación quiero recalcar que los productos de descomposición de los peróxidos de los ácidos alifáticos son cualitativamente idénticos que los producidos por electrólisis de su correspondiente sal y con anodo de platino. Cuantitativamente el rendimiento es mejor por el método electrolítico pues la explosión de los peróxidos de difícil de controlar y el aumento momentáneo de temperatura es considerable, por tal causa la formación de productos secundarios no puede ser evitada."

De otra manera queda explicada la reacción de Kolbe basándose en la formación de agua oxigenada y de acuerdo a Glasstone y Hickling (11). Los resultados de este

trabajo y de los anteriores investigadores pueden ser satisfactoriamente tomados en cuenta suponiendo que así como en otras oxidaciones electrolíticas el agua oxigenada es formada por la unión irreversible de hidroxilos descargados. A altas concentraciones ésta es presumiblemente capaz de oxidar los iones acetatos a etano y anhídrido carbónico.



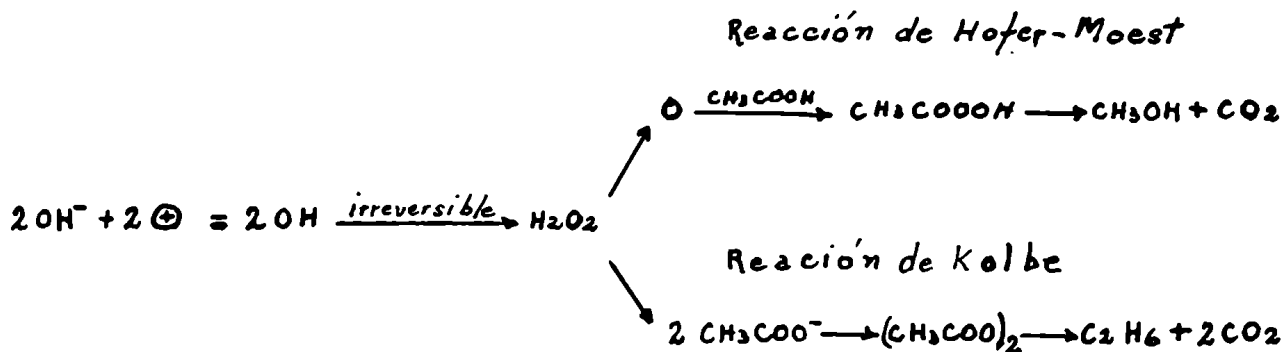
Con la formación intermedia de peróxido de acetilo y también posiblemente la liberación de radicales acetatos.

La formación de agua oxigenada y su posterior intervención en la reacción queda suficientemente demostrada con la adición de ciertos catalizadores que provocan la descomposición de ella a medida que se va formando y con ello no se permite el aumento de su concentración tomando entonces la reacción de Kolbe otros caminos (reacción de Hofmannest.) Así vemos que según Glasstone y Hickling (4) en la electrólisis de acetato de sodio la adición de pequeñas cantidades de acetatos de Pb, Ag, Mn, Cu, Co, Fe, inhiben la formación de etano siendo ese el orden de eficiencia de esas sales que por otra parte es el mismo orden de eficiencia de descomposición del agua oxigenada.

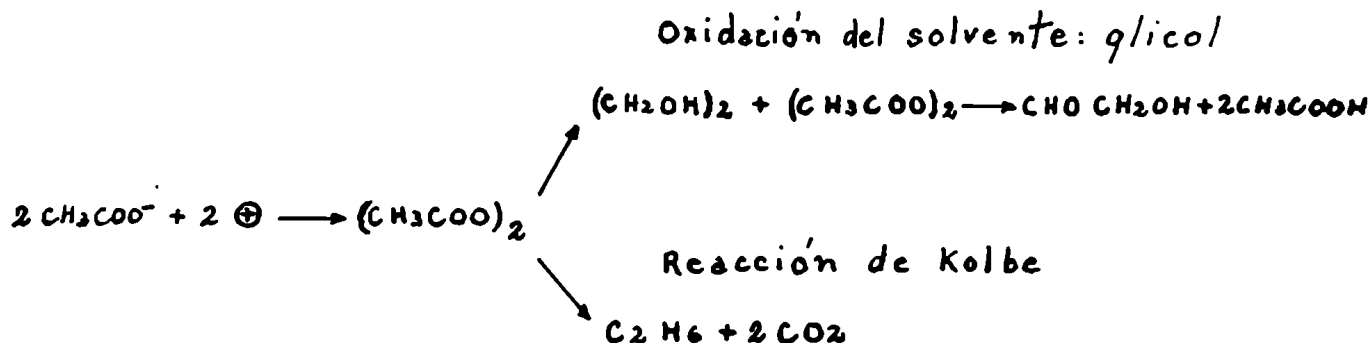
Los mismos autores en un trabajo posterior (5) estudiando el comportamiento de esta reacción en soluciones no acuosas (glicol) dieron las siguientes interpretaciones para la

reacción en medio acuoso y en medio no acuoso.

En solución acuosa:



Soluciones no acuosas: Glicol.



Una (6) de las dificultades de cualquier teoría explicativa de la reacción de Kolbe está dada por el hecho de que aunque el potencial en que ella se realiza es tan alto, no hay desprendimiento de oxígeno.

Suponiendo que la descarga normal de iones hidroxilos que provoca el desprendimiento de oxígeno en el anodo se realiza sobre una capa de moléculas de agua absorbidas.

en la superficie del electrodo, existe la posibilidad que esas moléculas de agua hayan sido grandemente reemplazadas por iones acetatos. De esta manera la descarga de iones hidroxilos se hace más difícil y no ocurre hasta que el potencial es suficientemente alto para descargar los iones acetatos y su separación del anodo sea posible. Si se previene la llegada de iones acetatos al electrodo introduciendo sales neutras su absorción es relativamente pequeña y la descarga de iones hidroxilos ocurre a potenciales normales. La presencia de catalizadores de la descomposición de agua oxigenada desde que facilitan la formación de oxígeno posiblemente favorezcan la descarga de iones hidroxilos. Los bajos potenciales observados en esas condiciones pueden ser explicados en esta forma.

Por otra parte al introducir las sales neutras o catalizadores de la descomposición del agua oxigenada se provoca posiblemente la formación de ácido peracético (por oxidación química) que se descompone dando alcohol metílico, es decir la reacción se desvía hacia la de Hofer-Moest. La influencia del anodo puede ser explicada en forma análoga por su influencia en la descomposición del agua oxigenada. También debe hacerse notar que el etano y el alcohol metílico son obtenidos por oxidación química de los acetatos en solución por medio de persulfato o flúor.

Actualmente esta teoría que hace intervenir al agua oxigenada en el mecanismo de la reacción de Kolbe puede

considerarse como la explicación final de esta reacción.

En cuanto a su generalización a la serie aromática se debe señalar que la suposición general de que la Kolbe no es realizable con los ácidos aromáticos fué quebrada por la observación de Fr. Fichter y H. Stenzl (7) y (8) y observaciones anteriores de C. Schall (9) según las cuales (10) el ácido Indan- $\beta$ -carbónico daba en la electrólisis en metanol  $\beta$ - $\beta'$ -di-indanilo aunque con poco rendimiento el cual es un producto típico de electrosíntesis. Anteriormente se había tratado de obtener resultados con el ácido hidrocinámico ( $\beta$ -fenil-propiónico) semejante en su estructura al anterior obteniéndose solamente productos de oxidación, pero es de notar que se había trabajado en otras condiciones.

Además en otros casos fué necesaria la adición de piridina para evitar el recubrimiento del anodo lo cual paralizaba la reacción, como por ejemplo en la electrólisis del ácido benzoico en que fué necesario eliminar el metanol trabajando con piridina (11) y dietilamina obteniendo buenos resultados a baja densidad de corriente siendo los productos obtenidos los siguientes: óxido de carbono, bencol, difenilo, 4-fenilbenzoico, 4-fenil-piridina y una sustancia amorfa.

De todas estas sustancias sólo el difenilo es esperado como producto normal de la Kolbe, siendo el rendimiento obtenido muy bajo aún en las mejores condiciones.

En general se puede decir que las dificultades que se presentan en la síntesis de Kolbe con ácidos aromáticos son

debidos a la sensibilidad del núcleo bencénico hacia el oxígeno anódico. El empleo de piridina como disolvente evita la formación de oxígeno en el anodo.

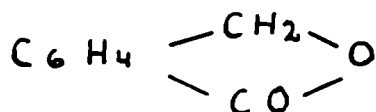
Siempre se obtienen diversos materiales junto con el esperado, algunos de ellos no identificados que forman productos amorfos, marrones y cuya explicación queda todavía en pie. Según Fichter y Stenzl, la acción de la piridina es de dos tipos; es decir que actúa evitando la acumulación del material sobre el anodo ya que provoca su precipitación en forma no adherente, y actúa también evitando la oxidación.

Muy recientemente se han publicado diversos trabajos sobre la reacción de Kolbe con ácidos aromáticos especialmente el benzoico (12) utilizando piridina sola o con alcohol metílico como disolvente con cuya ayuda diferentes ácidos aromáticos cuyos carboxilos no están situados directamente en el núcleo, han podido ser utilizados en la síntesis de hidrocarburos y con rendimientos provechosos. Además se ha electrolizado una solución de ácido benzoico en piridina en su mitad neutralizado con dietilamina, con el resultado de que no sólo se realiza la síntesis del difenilo sino que el análisis preciso de los productos nos da la prueba de la formación intermedia del peróxido de benzilo, con lo cual la teoría del peróxido (13) de la electrosíntesis de Kolbe sostenida durante más de veinte años recibe un nuevo y serio argumento en su favor.

Con esto se venció uno de los obstáculos más grandes de la

síntesis de Kolbe ya que la electrólisis del ácido benzoico había sido intentada numerosas veces sin resultado satisfactorio hasta que fué utilizada la piridina, por otro lado se abrió este nuevo campo de investigaciones siendo muy numerosos los productos obtenidos por electrosíntesis tales como: el dicitclohexilo, obtenido del ciclohexanecarbónico (14) con un rendimiento aproximado de 15% del teórico trabajando con electrodos de platino y con una densidad de corriente anódica de 0,4 Amp/dm<sup>2</sup>.

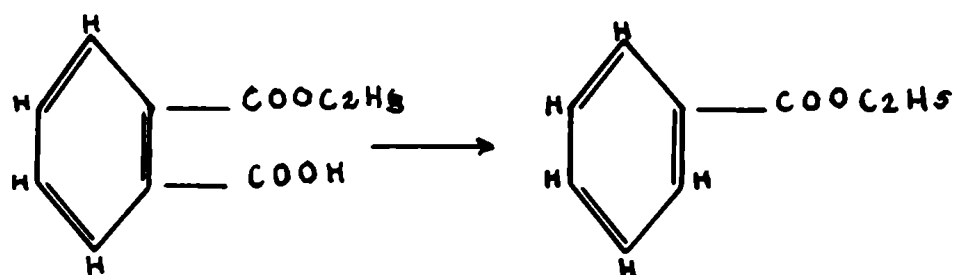
Al mismo tiempo (15) se iniciaban los ensayos de electrólisis de ftálico utilizando anodo de platino y catodo circulante de mercurio y se obtenían diferentes productos tales como: benzaldehído, benzoico, ftalida, ácido benzaldehído-carbónico y gran cantidad de productos resificados no identificados, pero ninguno corresponde a una síntesis tipo Kolbe (16). Posteriormente se intentó la síntesis de semiésteres del ácido ftálico, siendo el producto principal obtenido con un rendimiento de 50% el 2-6 dihidroftálico trans y 25% de ftalida:



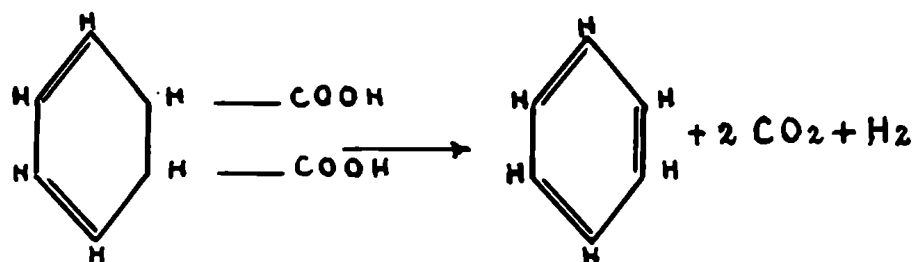
Cuando se elimina la posibilidad de formación de amalgama utilizando ambos electrodos de platino, casi todo el semiéster queda sin alterar y se obtiene una pequeña cantidad de benzoato de etilo, es decir que la reacción toma el camino de la reacción de Walker y Shukla que no es sino una varian-



te de la Kolbe.



Recientemente (17) se realizó la electrólisis en medio acuoso del ácido  $\triangle^{3-5}$  dihidro (o) ftálico trans dando benzol en una reacción típica de Kolbe y posteriormente (18) la del  $\triangle^{3-5}$  dihidro (o) ftálico cis también con producción de benzol. Pasquinelli en su trabajo original discute la posibilidad termodinámica de realizar una Kolbe de este tipo:



llegando a la conclusión que tal reacción es perfectamente posible desde ese punto de vista. Realizó asimismo la síntesis mencionada por la cual se obtiene benzol.

Quedaba en pie el estudio de dicha reacción comparando las curvas de rendimiento con otras obtenidas a partir del ácido acético y para comprobar si el comportamiento de la Kolbe con acético podía generalizarse a la Kolbe con dihidro (o) ftálico  $\triangle^{3-5}$  trans en cuanto a influencias de temperatura, concentraciones, solventes, características de la corriente, etc.

## PREPARACION DE LAS SUBSTANCIAS NECESARIAS

### PREPARACION DEL ACIDO

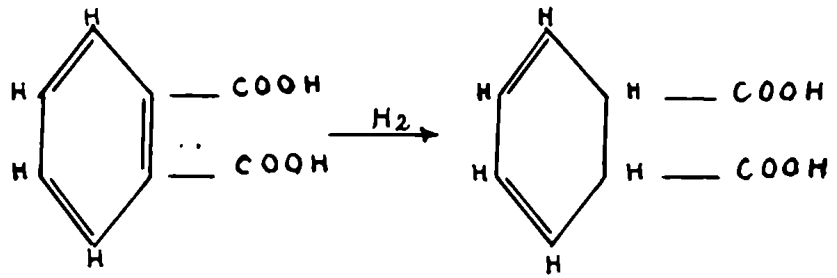
#### DIHIDRO (o) FTÁLICO $\triangle^{3-5}$ TRANS

Para la preparación de esta substancia se utilizó la técnica descrita por Bayer (19) según detallamos a continuación:

Se disuelven 20 grs. de anhídrido ftálico y 33 grs. de acetato de sodio cristalizado en 200 cc. de agua. Se enfría con hielo y se mantiene una agitación constante y vigorosa. Se agrega por fracciones 400 grs. de amalgama de sodio al 3% y a medida que es necesario 60 cc. de solución de ácido acético al 50%. Durante todo el proceso se mantiene una agitación vigorosa y se enfría con hielo. Una vez que el producto no precipita en una solución acética de acetato de plomo se da por terminada la operación. Entonces se precipita el ácido dihidro (o) ftálico  $\triangle^{3-5}$  trans con ácido sulfúrico al 20%. Se filtra, se lava y se seca. Se disuelve el producto con solución de hidróxido de sodio y se precipita nuevamente con ácido sulfúrico. Se lava y se seca.

El producto obtenido dió un punto de fusión de 206°C lo cual fué considerado suficiente para nuestros fines. El de Bayer da 209-210° C.

Reaction of Ethylbenzene:



## DESCRIPCION DEL APARATO UTILIZADO

Consiste en una célula electrolítica y tres tubos absorbedores.

La primera tiene refrigeración interna la que se realiza con una corriente de agua que circula a través de una espiral situada dentro del aparato y sumergida en el seno del líquido a electrolizar. Para poder controlar la temperatura a que se realiza la operación hay una vaina para termómetro la cual va sumergida dentro de la solución.

Los electrodos consisten en una lámina de platino que funciona como ánodo y que tiene una superficie de 8 cm<sup>2</sup> y de un alambre de platino de 1/2 milímetro de sección y 6 cm. de largo que funciona como cátodo.

Los contactos se realizan exteriormente y a través de mercurio.

En la parte superior de la célula hay una salida de gases que permite unir esta célula a los tubos absorbedores donde se coloca la mezcla nitrante y de los cuales hay tres colocados sucesivamente.

Todas las uniones son esmeriladas lo cual permite realizar un cierre hermético.



APARATO UTILIZADO

## ELECTROLISIS

Se cargó la célula electrolítica en cada ensayo con 25 cc. de la solución a electrolizar y en los tubos absorbedores se colocaron en cada uno 15 cc. de una mezcla nitrante (20) (Allen's Commercial Organic Analysis Vol.III, pag. 24) consistente en 1 volumen de ácido nítrico fumante de densidad: 1.5 y 2 volúmenes de ácido sulfúrico densidad: 1.85. Esta mezcla nitrante transforma el benceno en meta-dinitrobenceno en forma cuantitativa lo cual fué comprobado en un ensayo en blanco.

Una vez cargado el aparato y conectado convenientemente los electrodos y comprobado su cierre hermético se procedió a realizar la electrólisis la cual se efectuó a temperaturas/ constante que fué graduada por medio de la circulación de agua.

Cada ensayo se realizó con una duración mínima de 6 horas comprobándose que la producción de benceno se había paralizado antes de dar por terminada la reacción.

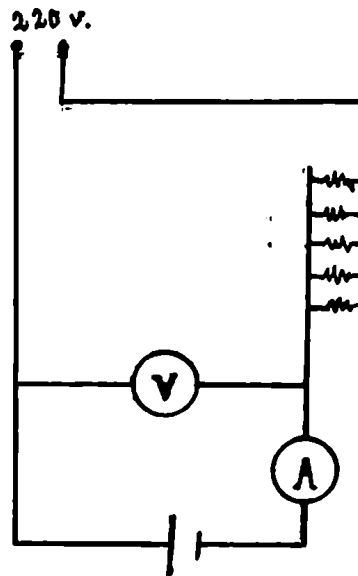
Una vez dada por terminada se volcó sobre abundante agua fría la mezcla sulfonítrica produciéndose la precipitación de metadinitrobenceno. Se tomó punto de fusión dando 89°C (en las tablas 89;7°C). Se dejó 24 horas como mínimo en agua y luego se filtró; se secó a baja temperatura, 60° y se pesó.

## CARACTERISTICA

### DE LA CORRIENTE EMPLEADA

En todos los ensayos se utilizó corriente continua de la línea de 220 volts. La reducción del voltaje se logró con lámparas de 200 vatios, intercaladas en paralelo entre sí y en serie con la célula electrolytica.

La variación de la intensidad de la corriente se consiguió haciendo variar el número de lámparas intercaladas.



## PARTICULAR EXPERIMENTAL

### ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE

#### LA CONCENTRACION

Se realizaron experiencias tendientes a determinar la influencia de la concentración en el rendimiento de benceno.

Con el objeto de tener una idea del comportamiento de nuestro rendimiento en benceno hemos creído conveniente una comparación con los datos obtenidos por Matalón (18) y además con los datos sobre la obtención de etano a partir del acetato de potasio obtenidos por Murray (21) si bien es de advertir que los rendimientos están influenciados por los electrodos usados, es decir, que su valor es relativo, además Murray determinó la relación de etano a hidrógeno desprendidos cuando se realizaba la electrólisis bajo diferentes condiciones.

Los rendimientos obtenidos por Murray en la electrólisis del acetato de potasio son los siguientes:

Densidad de corriente utilizada: 25% Amp/dm<sup>2</sup>.

CH <sub>2</sub> COO *	60	49	27	19	6.7	1.8
Etano obtenido Relación $\frac{\text{etano}}{\text{hidrógeno}}$ X 100	79	77	75	74	68	50



Rendimientos obtenidos por oxidación con el dióxido (o) ftálico  $\Delta^{3-5}$  cis.

Densidad de corriente: 20 amp/cm<sup>2</sup>.

Temperatura: 30°C.

Concentración % del ácido dióxido (o) ftálico $\Delta^{3-5}$ cis.	15%	10%	5%	2%
Benceno obtenido rendimiento %	23.0%	18.4%	4.7%	0%

Los rendimientos obtenidos en este trabajo utilizando ácido dióxido (o) ftálico  $\Delta^{3-5}$  trans, son los que detallo a continuación:

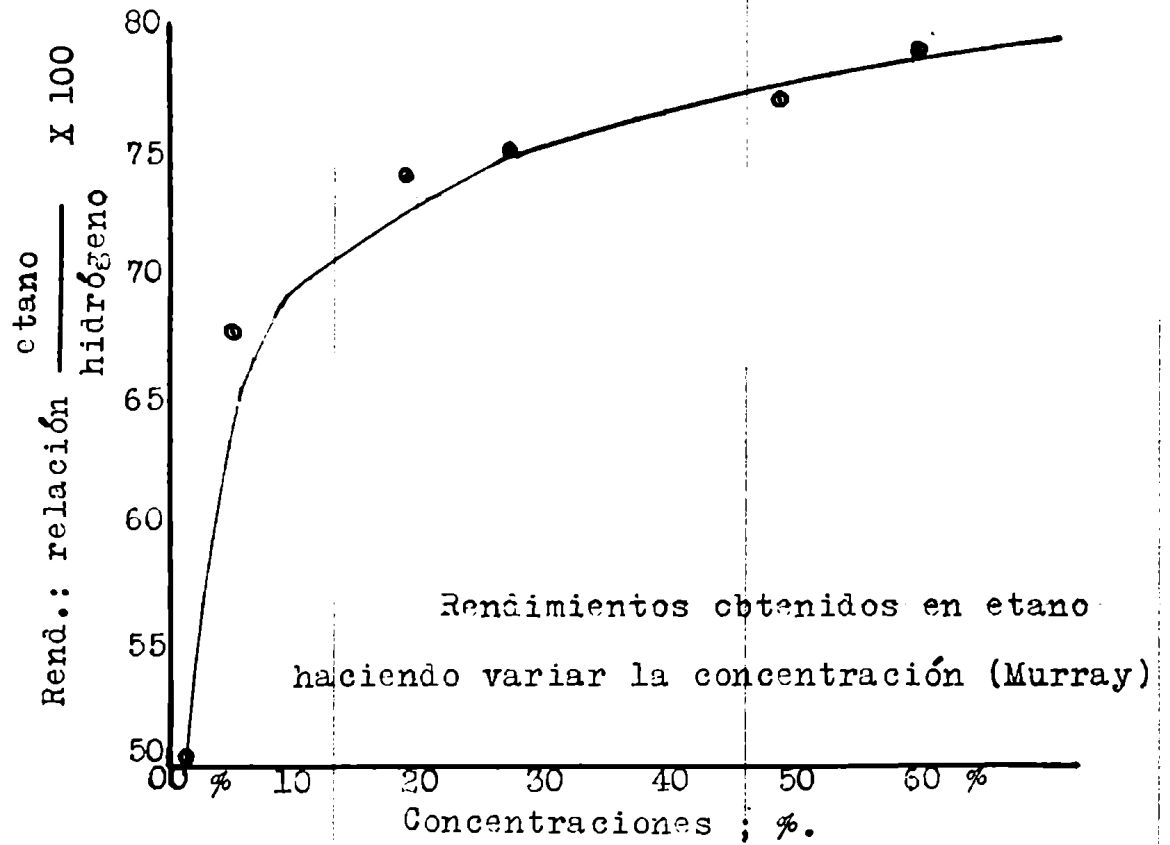
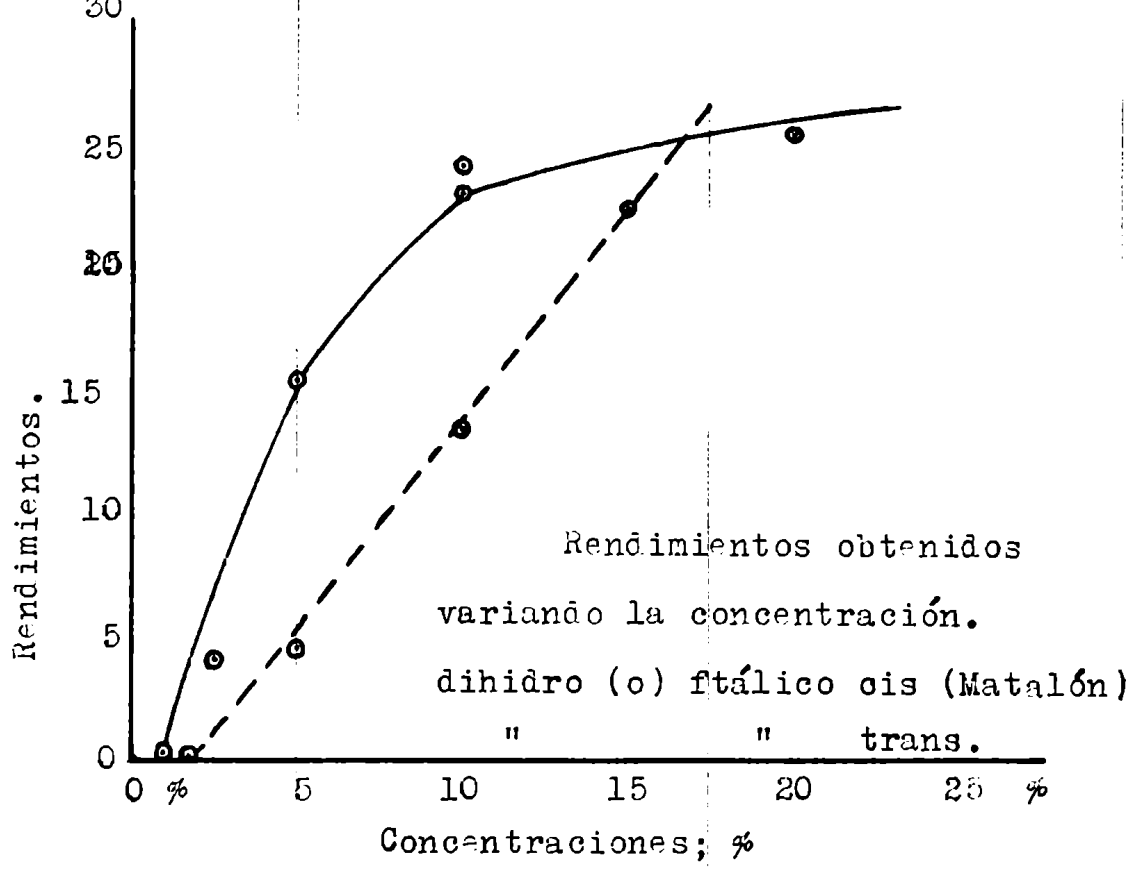
Densidad de corriente utilizada: 20 amp/cm<sup>2</sup>.

Densidad: 10 volúmenes.

Temperatura: 30°C.

Acido dióxido (o) ftálico $\Delta^{3-5}$ trans	30	10	10	5	2.5	1
Concentración %						
Benceno obtenido rendimiento %	25	24	22.7	15.3	4.1	0

Como se ve de estas comprobaciones se llega a la conclusión de que los rendimientos son mayores en el trans que en el cis aunque ambos son muy inferiores al de etano, sin embargo las pendientes de las curvas del trans y etano son muy similares, según puede apreciarse en el gráfico adjunto tendiendo ambos a aplanarse en las zonas de altas concentraciones.



## INFLUENCIA DE LA DENSIDAD

### ANODICA DE CORRIENTE

Se procedió a realizar determinaciones con variación de intensidad de corriente que implicaba una cierta variación de la densidad en el anodo de 8 cm<sup>2</sup> de superficie, haciendo para ello intercalar diferente número de lámparas con lo cual se obtuvo intensidades entre 0,9 Amp hasta 3,4 Amp, asimismo hubo variación de voltaje desde 9 hasta 21 voltios.

Murray (21) en el trabajo anteriormente citado también estudió el comportamiento de la Kolbe en función de la corriente usada siendo los resultados por él obtenidos los siguientes:

Densidad anódica Amp/cm <sup>2</sup>	100	37	21.6	10
Etano obtenido: $\frac{\text{etano}}{\text{hidrógeno}} \times 100$	37	36	74	59

Asimismo en su tesis Matalón estudió el comportamiento del dihidro (o) itálico  $\triangle^{3-5}$  cis, variando su densidad anódica y trabajando en las siguientes condiciones:

Temperatura: 20°C.

Concentración: 10%

Densidad anódica Amp/cm <sup>2</sup>	10	15	20
Benceno obtenido %	10.7	13.4	15.2

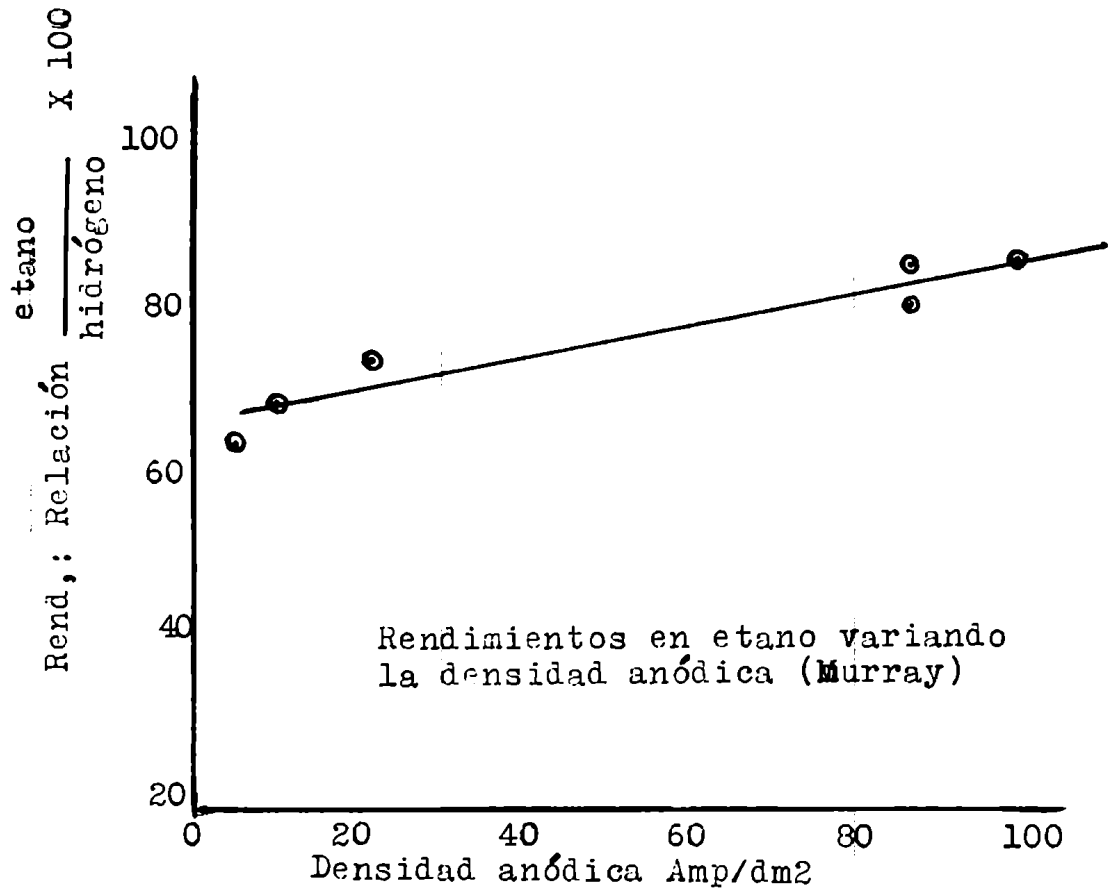
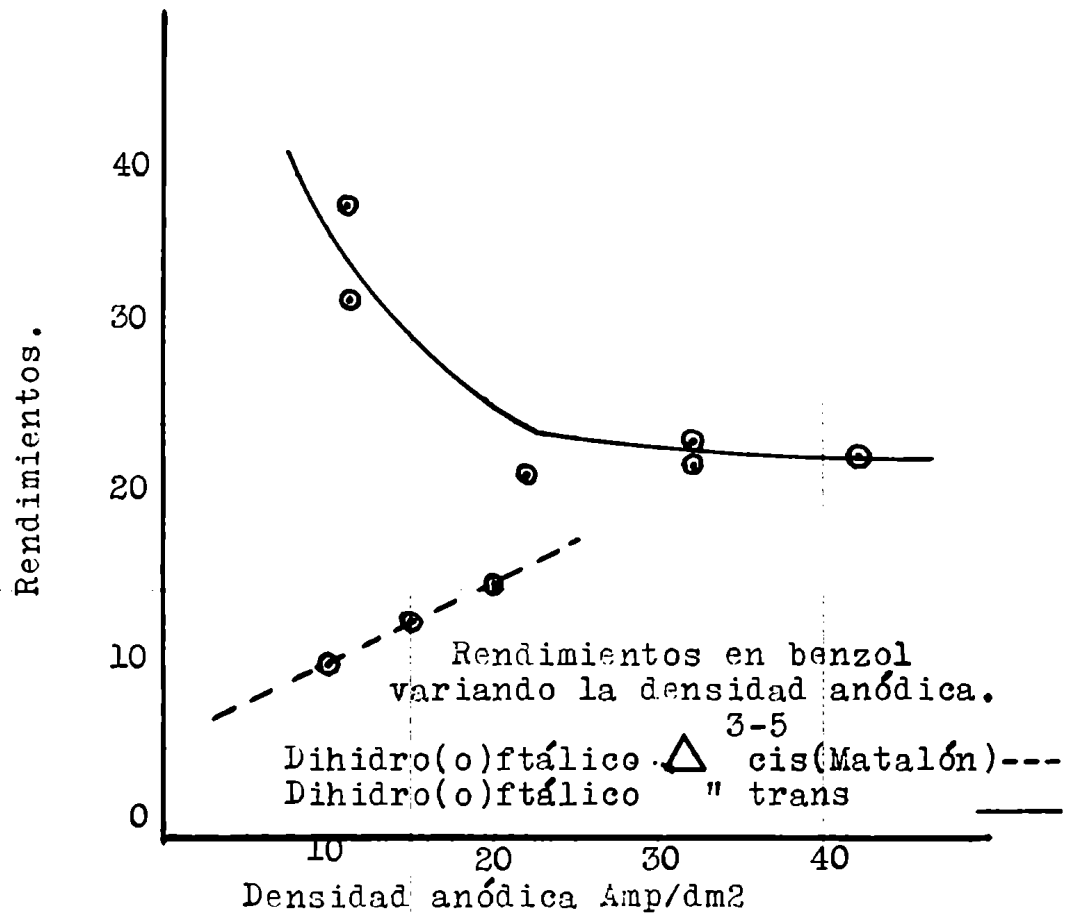
Los resultados obtenidos por mí trabajando con el trans son los siguientes:

Temperatura: 55°C.

Concentración: 10%

Densidad anódica Amp/dm <sup>2</sup>	11	11	22	32	32	42
Tensión en voltios	9	9	18.5	18	18	21
Benceno obtenido %	32.2%	38	21.7	22.7	24	22.6

Los rendimientos obtenidos como se ve claramente en las curvas adjuntas son discordantes sobre todo con el cis, ya que Matalón 918) obtiene un crecimiento constante del rendimiento al aumentar la densidad anódica, en cambio los datos obtenidos con el trans indican que a baja densidad se obtienen rendimientos más altos y que inmediatamente se tiende a valor constante.



## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se estudió el rendimiento a partir de 25° ya que fué imposible obtener temperaturas menores a pesar de hacer circular agua previamente enfriada con mezcla frigorífica de hielo y sal y que se sumergió la célula electrolítica en una mezcla frigorífica.

Se trabajó con las siguientes características:

Densidad de corriente anódica: 32 Amp/dm<sup>2</sup>.

Tensión: 10 voltios.

Concentración: 10% del ácido.

Temperatura	25°	30°	35°	35°	45°	50°
Benceno %	17.9%	19.5	22.7	24	26	30

Como puede observarse los resultados obtenidos indican que hay un aumento gradual y constante en el rendimiento a medida que se trabaja a mayor temperatura siendo la variación lineal. Los rendimientos más altos son los obtenidos cuando se trabaja a 50°.

## INFLUENCIA DE LA ALCALINIDAD

Se realizaron ensayos para conocer el rendimiento de benceno agregando distintos equivalentes de hidróxido de sodio en relación al ácido nítrico (o) ftálico utilizado.

Las características de la corriente fueron las siguientes:

Densidad de corriente anódica: 32 Amp/cm<sup>2</sup>.

Tensión: 18 voltios.

Concentración de nítrico (o) ftálico :10%.

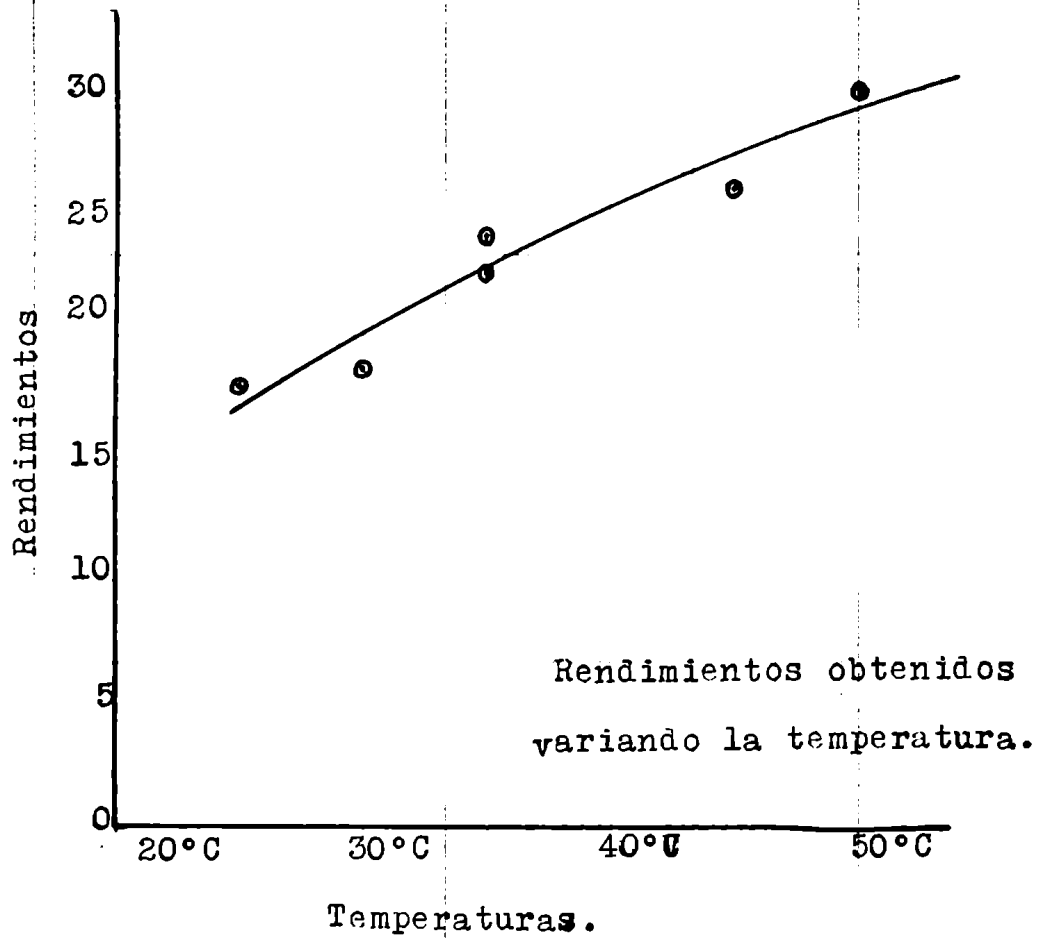
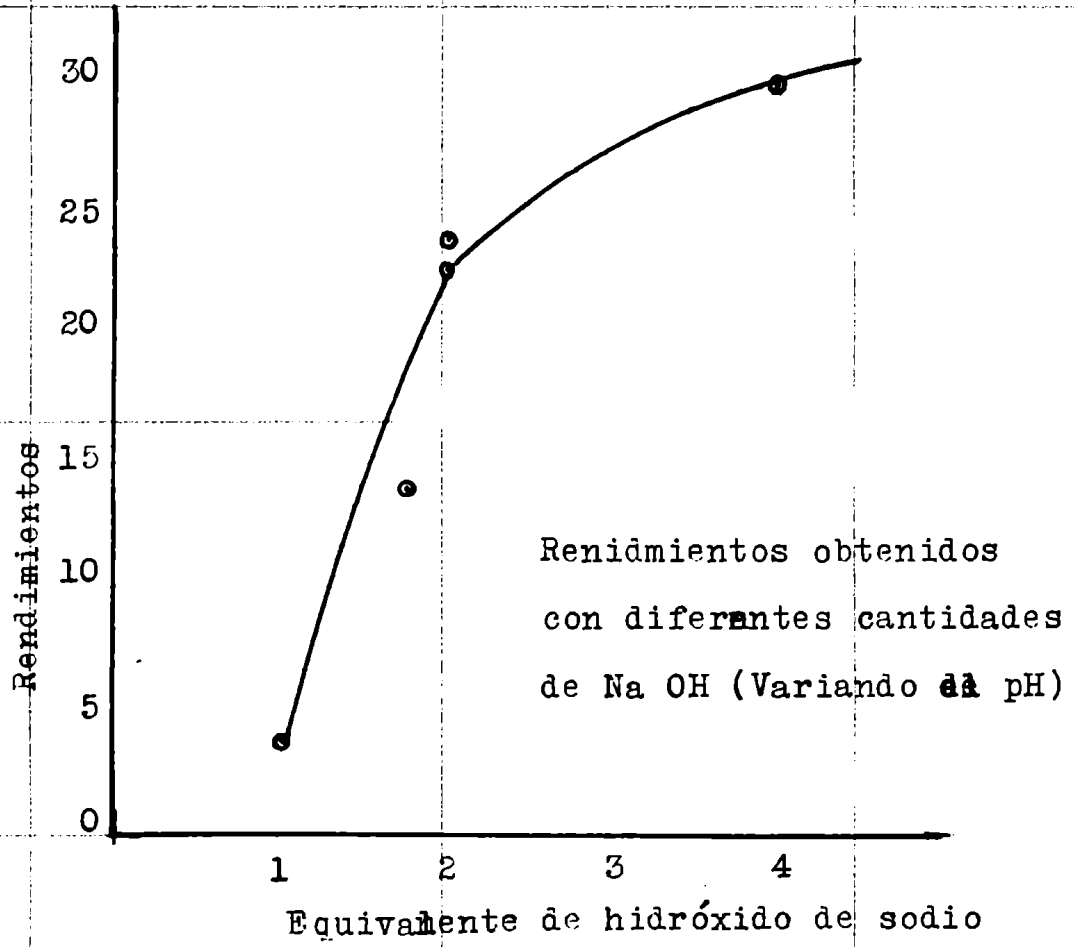
Temperatura: 35° a 40° C.

Equiv. de Na.OH/ mol. $\Delta$ 3-5	1	1y $\frac{1}{2}$	2	2	4
Temperaturas	40°	35°	35°	35°	35°
Benceno obtenido %	3.7%	13.9%	22.7%	24%	30%

Se tuvo que realizar la electrólisis que tiene un equivalente de hidróxido de sodio a 40°C ya que no fúé posible realizarla a más baja temperatura a pesar de hacer circular el máximo de agua.

Como puede observarse en la curva correspondiente al aumentar la alcalinidad del medio aumenta el rendimiento, en un principio en forma rápida y luego, más lentamente, es decir que en iguales condiciones la eficiencia de la electrólisis aumenta con el aumento de la alcalinidad.





## INFLUENCIA DEL CATION

También se realizaron varios ensayos de algunas sales del ácido dihidro (o) ftálico  $\Delta$ <sup>3-5</sup> trans para comprobar el rendimiento de la reacción en la obtención de benzol. Por tal causa se preparó sal normal de sodio de potasio y de amonio realizándose la electrólisis en forma comparativa y en las mismas condiciones.

En su trabajo, Glasstone y Hickling (22) demuestran que la influencia del catión en la Kolbe con acetatos no es activa. En los ensayos realizados utilizaron una solución normal de sal, con respecto al ácido acético los resultados fueron los siguientes:

Densidad de corriente utilizada: 25 Amp/dm<sup>2</sup>.

Catión	Na	K	NH <sub>4</sub>
Eficiencia: % de etano obtenido	80	89	86

Trabajando en las siguientes condiciones los resultados obtenidos por nosotros son los que se detallan a continuación:

Densidad de corriente: 32 Amp/dm<sup>2</sup>.

Tensión: 18 voltios.

Temperatura: 35°

Concentración del ácido: 10%

Sal utilizada	Ca	K	NH <sub>4</sub>
Benceno obtenido %	23,6%	23%	12,3%

Como se ve en nuestro caso la sal amónica dió rendimientos más bajos en cambio las otras dos son similares, ello estaría en discordancia con la Kolbe con acetatos, ya que en ella no se encuentra esta variación.

## INFLUENCIA DEL BICARBONATO DE SODIO

Se realizó otro ensayo adicionando bicarbonato de sodio al iniciar la reacción para estudiar su influencia sobre ella, ya que según Schall (23) en la electrólisis de acetato de sodio se produce bicarbonato de sodio y al estar éste presente comienza a predominar la formación de alcohol metílico en lugar de etano. Si se le agrega al principio, el bicarbonato, el alcohol metílico es el principal producto, y a esta desviación de la reacción se le llama desviación de Hofer-Moest.

En nuestro caso se adicionó 1 gr. de bicarbonato de sodio a 25 cc. de la solución al 10% de la sal sódica del ácido dihidro (o) itálico  $\triangle^{3-5}$  trans.

Se trabajó en las siguientes condiciones:

Densidad de corriente: 32 Amp/dm<sup>2</sup>.

Tensión: 18 voltios.

Concentración: 10%.

Sal sódica solamente: rendimiento %	22,7%
" " con bicarbonato " %	28,3%

Los resultados obtenidos demuestran que el comportamiento es diferente al de la Kolbe con acetatos.

## NATURALEZA DEL SOLVENTE

Por último se realizó un ensayo tendiente a comprobar si era factible obtener benceno utilizando otro solvente no acuoso, para ello se eligió la piridina la cual es utilizada en la literatura consultada. El ensayo se realizó en esta forma: se tomó 22 cc. de piridina y se adicionó 2,5 grs. de ácido dihidro (o) ftálico ya que su sal sódica no es soluble, y luego 3 cc. de dietilamina para hacer conductora la solución: procediéndose a realizar la electrólisis.

No fué posible comprobar la formación de benceno llegándose a la conclusión, de que esta reacción no se produce en el medio empleado.

## CONCLUSIONES

- 1) Se ha estudiado el rendimiento del bencol en la electrólisis del ácido dibiro (o) ftálico  $\triangle$ <sup>3-5</sup> trans, bajo diversas condiciones de trabajo.
- 2) Se ha comprobado que el comportamiento de esta reacción frente a esas condiciones no es exactamente igual al de la electrólisis del ácido acético.
- 3) Que las concentraciones elevadas en ácido influyen favorablemente en el rendimiento.
- 4) Que a baja densidad anódica de corriente se obtienen los mejores resultados, mientras que a densidades más altas los rendimientos se mantienen constantes.
- 5) A mayor alcalinidad mayor eficiencia.
- 6) A medida que aumenta la temperatura es mayor el rendimiento.

- 7) que la influencia del catión es activa.
- 8) La presencia de bicarbonato de sodio provoca un aumento de rendimiento.
- 9) No se obturo benzol utilizando piridina como solvente.

Aldo L. Ruiz

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Glasstone, "Introduction to Electrochemistry."  
1942 pag. 517.
- 2) Fr. Fichter, J. of the Soc. of Chem, Industry, 48-  
T. 247.
- 3) C. Schall, Z. Electrochem. 1896, 5, 83.
- 4) Glasstone and Hickling, J.Chem. Soc. 1878 (1934).
- 5) Glasstone and Hickling, J. Chem. Soc. 320 (1936).
- 6) Glasstone, "Introduction to Electrochemistry."  
518, (1942).
- 7) Fr. Fichter t H. Stanzl, Roczniki Chemji 18, 510,  
(1938).
- 8) Fr. Fichter y H. Stanzl, Helv. Chim, Acta 22,425.  
(1939).
- 9) C. Schall, Z. El, Chem. 21, 69, (1915).
- 10) Fr. Fichter y H. Stanzl, Helv, Chim. Acta 22, 970,  
(1939).
- 11) Fr. Fichter and R.S.Meyer, Helv. Chim, Acta 17,  
535, (1934).



# FOETABA

- 12) Fichter, "Reueil des Travaux Chim, des Pays-Bas".  
Vol. 59, (1940) 503.
- 13) Fichter y Krummenacher, Helv. Chim. Acta 1, 146,  
(1918).
- 14) Fichter y Athanas Petrovitch, Helv. Chim, Acta  
23, 806, (1940).
- 15) Rodionow, Leochenko, Zvorykina, Bull, Chim, France,  
(1937) Vol. 4, 463.
- 16) W.M. Rodionow y V.C. Zvorykina, Bull, Soc. Chim,  
France, (1938) T.5. 341.
- 17) B. Pasquinelli, Anales de Asoc. Quím. Arg. 163,  
pag. 181, (1943).
- 18) R. Matelón, Tesis 1944.
- 19) Bayer, Liebigs Ann. der, Chemie. 269. 189 (1892).
- 20) Allen's Commercial Organic Analysis Vol: III, pag.  
24.
- 21) Murray, J. Chem, Soc. 61, Pag. 1086. (1892)
- 22) Glastone and Mickling, J. Chem. Soc, 1878 (1934).
- 23) Prof. C. Schall, Z, Electrochem, 1896, 3, 83.