

Te
A83

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ciencias y Humanidades

**BIBLIOTECA
DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA**

HIDROGENACION DE 2-ETILANTRAQUINONA CON
PENTACIANOCOBALTATO(II) COMO CATALIZADOR EN EL
PROCESO DE PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO

GABRIEL ENRIQUE ASTURIAS SOBERANIS

Guatemala

1985

HIDROGENACION DE 2-ETILANTRAQUINONA CON
PENTACIANOCOBALTATO(II) COMO CATALIZADOR EN EL
PROCESO DE PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO

BIBLIOTECA
DE LA
UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ciencias y Humanidades

HIDROGENACION DE 2-ETILANTRAQUINONA CON
PENTACIANOCOBALTATO(II) COMO CATALIZADOR EN EL
PROCESO DE PRODUCCION DE PEROXIDO DE HIDROGENO

GABRIEL ENRIQUE ASTURIAS SOBERANIS

Trabajo de investigación presentado para optar
al grado académico de
Licenciado en Química

Guatemala
1985

RESUMEN

En este trabajo se montó, a nivel de laboratorio, el método que usa 2-etilantraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno, haciendo énfasis en la etapa de hidrogenación. Con el diseño experimental disponible para esta etapa, se ensayó la utilización del ion complejo pentacianocobaltato(II) como el activador del hidrógeno molecular. Después de encontrar que esta especie sí puede usarse como catalizador, se hicieron ensayos para observar el efecto de algunos parámetros de interés. Se estudió la efectividad de la agitación y se observó que esta es importante pues determina la velocidad de absorción de hidrógeno en la primera parte de la reacción. Se optimizó la cantidad de pentacianocobaltato(II) encontrando que el orden de magnitud apropiado es aproximadamente 1.5 veces la cantidad molar del sustrato presente. Además, se observó que el efecto de aumentar la temperatura de reacción es agilizar el proceso de absorción hasta el límite impuesto por la efectividad de la agitación, con la desventaja de aumentar también la velocidad de degradación del catalizador.

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	
I. INTRODUCCION	1
II. ANTECEDENTES	5
A. Producción de peróxido de hidrógeno	6
1. Historia	
2. Métodos de producción por medio de la hidrogenación de un sustrato	7
B. Pentacianocobaltato(II) como activador del hidrógeno molecular	16
III. DISEÑO EXPERIMENTAL	21
A. Reactivos químicos y equipo utilizado	21
B. Procedimiento	22
1. Montaje del sistema experimental	24
2. Procedimiento para realizar la hidrogenación	26
3. Composición de la solución de trabajo	30
4. Hidrogenación de la solución de trabajo usando Níquel Raney como catalizador	30
5. Ensayos de hidrogenación con polvo de níquel no poroso	31
6. Características de interés del ion complejo pentacianocobaltato(II)	31

	7. Hidrogenación de la solución de pentacianocobaltato(II)	32
	8. Método polarográfico para la dosificación de 2-etil-antraquinona y peróxido de hidrógeno	32
	9. Uso del pentacianocobaltato(II) para hidrogenar la solución de trabajo	33
IV.	RESULTADOS	35
	A. Observaciones durante el trabajo experimental	35
	1. La bureta de gas	35
	2. El baño termostático	35
	3. El agitador magnético	35
	4. El ion complejo pentacianocobaltato(II)	35
	5. La solución de trabajo	37
	6. Observaciones durante la hidrogenación de la solución de trabajo	37
	7. Observaciones polarográficas	39
	B. Datos brutos y resultados calculados	40
	C. Gráficas	43
V.	DISCUSION DE RESULTADOS	49
VI.	CONCLUSIONES	59
VII.	RECOMENDACIONES	61
VIII.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	63
	ANEXOS	65

LISTA DE CUADROS Y GRAFICAS

Cuadro		Página
1.	Estructura de la antraquinona y algunos derivados	5
2.	Datos brutos y resultados calculados para una reacción típica de hidrogenación	42
Gráfica		
1.	Esquema del sistema experimental empleado	24
2.	Absorción de hidrógeno por la solución de pentacianocobaltato(II)	44
3.	Hidrogenación de la solución de trabajo con pentacianocobaltato(II) como catalizador, hasta que la absorción de hidrógeno se detiene	45
4.	Hidrogenación de la solución de trabajo con pentacianocobaltato(II) como catalizador, variando la proporción molar de catalizador respecto de una cantidad fija de sustato	46
5.	Hidrogenación de la solución de trabajo con Níquel Raney como catalizador	47

I. INTRODUCCION

El método de reducción-oxidación de un compuesto orgánico se ha usado ampliamente para la preparación de peróxido de hidrógeno¹⁻¹⁵. Este proceso consiste básicamente en la hidrogenación catalítica de un sustrato y la oxidación posterior del producto para regenerar al sustrato original y obtener peróxido de hidrógeno como el producto neto de la reducción-oxidación.

En este trabajo se adaptó dicho proceso para la producción de peróxido de hidrógeno y también se realizó un estudio acerca de la etapa de hidrogenación del sustrato. En este respecto, se investigó la posibilidad de adaptación de un sistema catalítico de fase homogénea, utilizando al ion pentacianocobaltato(II) para la activación del hidrógeno molecular.

El uso del pentacianocobaltato(II) como catalizador es de interés debido a que la reacción se lleva a cabo en condiciones ambientales de temperatura y presión. Estas condiciones de hidrogenación son convenientes, y son similares a las empleadas por catalizadores metálicos heterogéneos que tienen gran área superficial, como por ejemplo Níquel Raney o cobalto en soporte de alúmina, y que son utilizados en la etapa de hidrogenación del proceso mencionado usado para producir peróxido de hidrógeno.

El peróxido de hidrógeno es un producto útil en la industria química. Un reporte reciente¹⁶ indica su importancia y muestra que en los Estados Unidos se utiliza en procesamiento de papel y pulpa de celulosa (20% del consumo total), como oxidante y para síntesis orgánica (25%), en la industria de textiles (20%), tratamientos ambientales (20%) y en medicinas, etc. (15%). Similarmente, la industria química guatemalteca consume peróxido de hidrógeno que es importado, por lo que la obtención de un proceso eficiente para la elaboración de este producto podría tener importancia económica. Resulta apropiado mencionar que el otro método usual para la producir peróxido de hidrógeno es electrolítico y, debido al alto costo de la energía eléctrica, no resulta económicamente factible.

Los objetivos de esta investigación fueron, inicialmente, montar a nivel de laboratorio el método que emplea 2-etilantraquinona para la producción de peróxido de hidrógeno, empleando Níquel Raney en la etapa de hidrogenación. Luego, diseñar y adaptar un método para el análisis de los resultados de la etapa de la oxidación del sustrato hidrogenado. Por último, estudiar el posible uso del ion complejo pentacianocobaltato(II) como activador del hidrógeno molecular en la hidrogenación de la 2-etilantraquinona, durante el proceso de producción de peróxido de hidrógeno.

La forma en la que se desarrolla este reporte del trabajo es la siguiente. La sección de Antecedentes, en la que

se describen los aspectos útiles reportados en la literatura en relación al tema, se divide en dos partes. La primera contiene ideas básicas y conceptos que respaldan varios métodos de producción de peróxido de hidrógeno, principalmente el que usa la hidrogenación oxidación de 2-etilantraquinona. La segunda parte es una presentación de la catálisis homogénea con pentacianocobaltato(II). En ésta se describe la acción de activación del hidrógeno molecular del complejo mencionado, y los aspectos que se consideran importantes para diseñar el procedimiento experimental.

En la sección de Diseño Experimental inicialmente se hace una descripción de las condiciones en las que se llevó a cabo el trabajo experimental. Luego, se presentan los métodos empleados, mediante una descripción global de toda la metodología y la enumeración posterior de cada uno de los ensayos.

La sección de Resultados se utiliza al inicio para describir las observaciones hechas a lo largo del trabajo experimental. Después, se presentan los datos brutos obtenidos y los resultados calculados. Por último, estos resultados se muestran en forma de gráficas que sirven como apoyo a una parte de la discusión.

La Discusión de los resultados se dividió en una parte en la que se mencionan los aspectos operacionales, y una segunda parte en la que se discuten los resultados de la actividad catalítica del pentacianocobaltato(II).

Las Conclusiones del trabajo y las Recomendaciones pertinentes se presentan en secciones posteriores.

Por último, en los Anexos se encuentra información importante que no se incluyó en el resto del trabajo para evitar la desviación de la atención del lector.

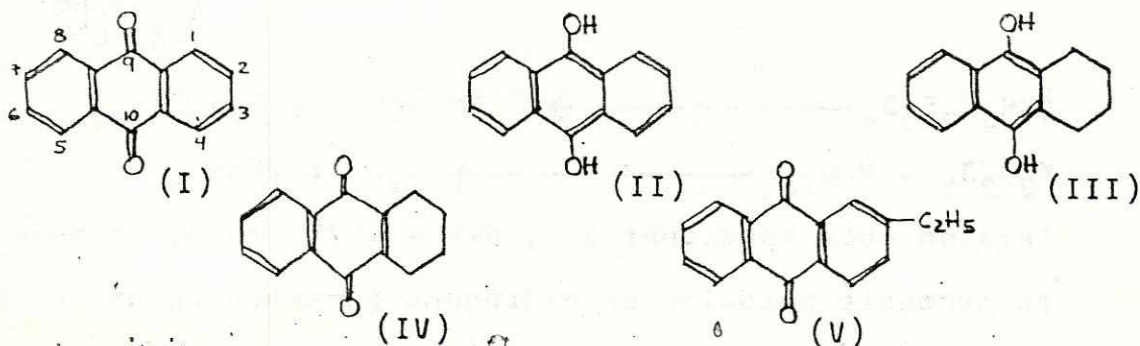
II. ANTECEDENTES

Se utiliza el nombre genérico de antraquinona para referirse a los compuestos que tienen el núcleo de la dicetona cíclica aromática 9,10-antraquinona (Cuadro 1:I). La forma reducida de esta especie se denota por antrahidroquinona (Cuadro 1:II) y es un núcleo fenólico que contiene dos grupos hidroxilos. Si la estructura básica se encuentra reducida en los anillos aromáticos se denota como hidroantrahidroquinona (Cuadro 1:III) o como hidroantraquinona (Cuadro 1:IV), según sea el caso.

A menos que el contexto indique otra cosa, al emplearse los términos "antraquinona", "antrahidroquinona", etc. en este trabajo se está haciendo referencia a las especies sustituidas con un grupo etilo en la posición 2, por ejemplo la 2-etilantraquinona (Cuadro 1:V).

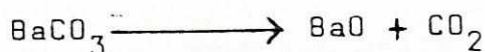
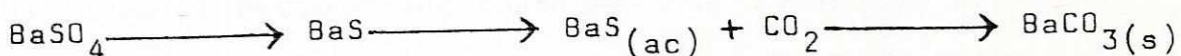
Cuadro 1

Estructura de la antraquinona y algunos derivados



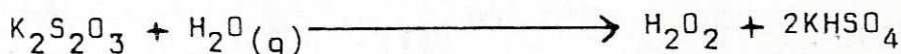
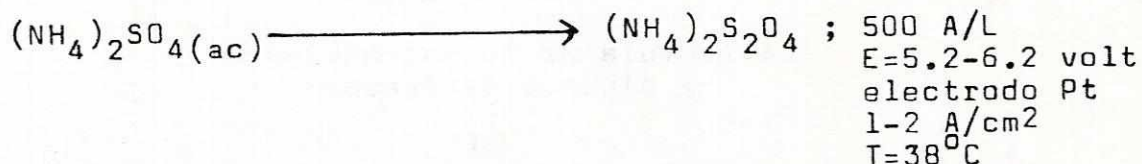
A. Producción de peróxido de hidrógeno

1. Historia. El peróxido de hidrógeno fue descubierto por Thenard en 1818¹⁷. El método de producción empleado inicialmente era hacer reaccionar peróxido de bario con ácido sulfúrico diluido¹⁸. Para obtener el peróxido de bario se utilizaba el siguiente proceso químico:



Aunque este método es utilizado todavía, su importancia ha disminuído notablemente.

Actualmente son empleadas tres variaciones de un método electrolítico, que consisten en la producción del persulfato de algún catión conveniente^{17,18} (H^+ para el proceso con ácido persulfúrico, NH_4^+ para el método de persulfato amónico y K^+ para el método de persulfato de potasio), y su hidrólisis posterior para la obtención de peróxido de hidrógeno:



También cabe mencionar que, desde 1935, se ha trabajado para producir peróxido de hidrógeno haciendo pasar una descar

ga eléctrica a través de una mezcla de H_2 , O_2 y H_2O ^{19,17} aunque no se ha logrado la comercialización de este método.

Paralelamente, a partir de 1936, la literatura de patentes presenta varios métodos químicos para producir peróxido de hidrógeno. Uno de éstos es la combinación directa de hidrógeno y oxígeno en diferentes condiciones de presión y temperatura¹⁷. También puede producirse peróxido de hidrógeno por medio de la combustión incompleta de hidrocarburos alifáticos¹⁷.

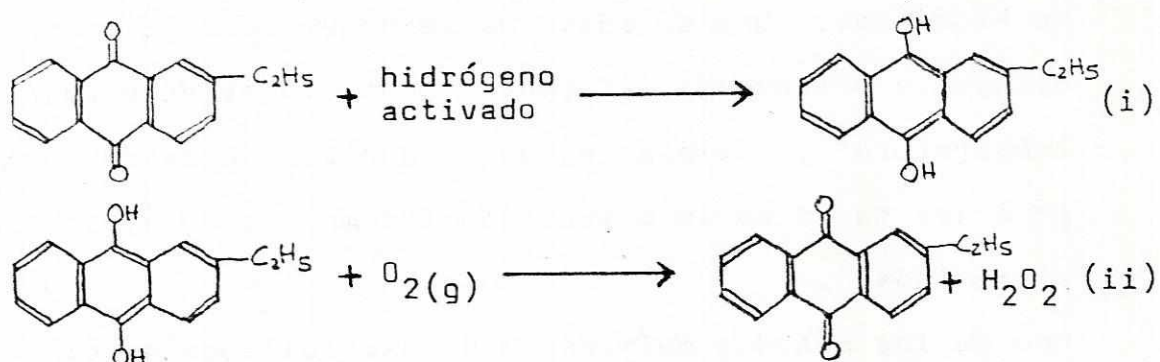
Uno de los métodos químicos más desarrollados es el de la hidrogenación-oxidación de un sustrato, que se trata más adelante. Al igual que el método electrolítico y el de descarga eléctrica, este proceso fue puesto en marcha en Alemania durante la Segunda Guerra Mundial¹⁷.

2. Métodos de producción de peróxido de hidrógeno por medio de la hidrogenación-oxidación de un sustrato

El proceso estudiado en este trabajo pertenece a esta categoría de métodos, por lo que es necesario describir las características más notables. El aspecto esencial del método es la reducción y oxidación de un sustrato y los detalles experimentales están relacionados con la manipulación de dicho sustrato y con los procesos químicos mencionados.

En general, se disuelve al sustrato en un solvente apropiado, se somete esta solución de trabajo a un proceso de hidrogenación catalítica (usando entre otros, Níquel Raney y paladio en soporte sólido) y a un proceso de oxidación ex

poniendo el sustrato hidrogenado a oxígeno después de la separación del catalizador de hidrogenación. Como resultado de ésto se obtiene peróxido de hidrógeno y la regeneración del sustrato:



El peróxido de hidrógeno es extraído y concentrado durante su procesamiento final, mientras que la solución de trabajo es realimentada al proceso.

Para estructurar el proceso es apropiado considerar aisladamente las diferentes etapas. A continuación se presenta información relevante acerca de cada una de ellas.

En primer lugar, es necesario considerar la naturaleza del sustrato usado. Desde el origen del proceso se propuso el empleo de hidroquinonas polinucleares¹ como antrahidroquinona, metil-, etil-, propil-, isopropil-antrahidroquinonas; cloro- e hidroxiantrahidroquinonas y otros². Estas especies tienen un potencial de reducción que favorece la reversibilidad del proceso de hidrogenación-oxidación. Aparentemente, el grupo sustituyente únicamente influye en la solubilidad de la antraquinona en el medio de reacción¹.

Por ejemplo, la 2-terbutylantraquinona resulta muy apropiada debido a la gran solubilidad⁸ de la forma quinona e hidroquinona lo que implica la obtención de una gran cantidad de peróxido de hidrógeno después de un ciclo de hidrogenación-oxidación. Sin embargo, la 2-terbutiltetrahydroantraquinona que resulta como subproducto por la hidrogenación de los anillos aromáticos es muy insoluble y menos reactiva por un factor⁵ de 3 o 4, por lo que este sustrato es impráctico en operaciones donde se tiene un catalizador poco selectivo y se desea prevenir la formación de precipitado. En general se recomienda el uso de la 2-etilantraquinona². Las características de solubilidad del sustrato señalan otro aspecto del proceso: La composición de la solución de trabajo. Originalmente, no se consideró esencial disolver completamente al sustrato y se podía suspender una parte del mismo¹. Sin embargo, posteriormente se ha invertido mucho esfuerzo en disolver la mayor cantidad posible de sustrato. Se ensayó solventes puros con poder disolvente para el sustrato tanto hidrogenado como oxidado³, por ejemplo dioxano, tetralina, decalina, tetrahidronaftaleno, o ésteres de ácidos dicarboxílicos. Más comunmente, se utilizan soluciones de trabajo que son mezclas de solventes^{2,4,5}: se requiere el uso de un hidrocarburo que provea la solubilidad necesaria para la antraquinona, como por ejemplo benceno, tolueno, xileno, naftaleno, tetralina, etc., y un compuesto más polar como alcoholes con 7-12 átomos de carbono, ciclohexanol, metil-, dimetil-ciclohexanol, etc. También

se utiliza un solvente sinergista, generalmente^{6,7} una cetona, por ejemplo acetofenona, que mejora apreciablemente las propiedades de solubilidad. La proporción de los componentes en la solución de trabajo está dada en función de asegurar la solubilidad de tanto la forma oxidada como la reducida. Existe una extensa variedad de solventes que emplean sustancias muy específicas¹⁷. Ésto es resultado de diferentes ventajas económicas¹⁷ por lo que no se consideran en este trabajo.

Los principales factores que deben tomarse en cuenta para seleccionar los solventes a emplear incluyen⁵: alto poder disolvente, baja presión de vapor, y ser inertes a las condiciones de reacción. También se requiere evitar mezclas gaseosas explosivas. Si la separación del peróxido de hidrógeno se lleva a cabo extrayéndolo con agua, es necesario además inmiscibilidad en ésta y una diferencia de densidades que permita una separación apropiada de las fases y un coeficiente de partición adecuado.

En relación a la etapa de hidrogenación, se conoce que el proceso es exotérmico². Debe controlarse para que la reacción se verifique a un velocidad apropiada, sin elevar tanto la temperatura que se descompaga una cantidad apreciable de peróxido de hidrógeno. Se recomienda el uso de una temperatura comprendida entre 50-80°C en esta etapa². El hidrógeno gaseoso puede provenir de varias fuentes pero se reporta que es particularmente ventajoso usar hidrógeno

obtenido por electrólisis² (si se utiliza una celda de mercurio es necesario eliminar trazas de este metal que podrían dañar al catalizador). Además, se recomienda hacer pasar al hidrógeno por una columna empacada con carbón activo u otro adsorbente apropiado².

El aspecto crucial de la etapa de hidrogenación es el catalizador empleado. Originalmente se usó polvo de níquel en condiciones de alta temperatura (160-170°C) y presión (50 atm)³. Este catalizador presenta limitantes en cuanto a equipo, y además se obtiene la formación de subproductos indeseables tales como tetra-, hexa- y octa-hidroantraquinona en función de la temperatura³. Luego, se utilizó un níquel poroso que causa la hidrogenación en condiciones ambientales de temperatura y presión, preparado digiriendo con hidróxido de sodio acuoso una aleación de níquel y aluminio con alto contenido de níquel². Así resulta una dispersión de níquel con gran área y porosidad, conocido como Níquel Raney. Este catalizador se usa comunmente para la hidrogenación de la antraquinona aunque es más recomendable emplear paladio o platino depositado sobre algún soporte sólido en una concentración de 0.5-1%². La cantidad utilizada de níquel o de metal noble en soporte sólido es del orden de 5-10% del peso de la solución de trabajo.

El Níquel Raney presenta dos desventajas notables respecto de los metales nobles: se desactiva fácilmente al entrar en contacto con residuos de oxígeno y peróxido de hidrógeno, y

es muy poco selectivo pues su alta reactividad causa la hidrogenación adicional de los anillos aromáticos hasta el compuesto tetrahidro^{3,20}. La desactivación es controlada eliminando los residuos disueltos durante la oxidación después de la separación del peróxido de hidrógeno. Para esto se pueden añadir a la solución de trabajo sustancias fácilmente oxidables que son inertes al resto de las especies de reacción (compuestos ferrosos o manganosos)⁹ o usar sustancias que atrapen a los peróxidos (como hidróxido, metaborato o carbonato de sodio)⁹ o catalizadores que causen la descomposición del peróxido (metales pesados como Fe, Ni, Co, Ag y otros metales nobles como Pt y Pd, óxidos o hidróxidos metálicos, etc.)⁹. Los catalizadores de descomposición causan la liberación de oxígeno que debe ser eliminado por medio de evacuación o burbujeando un gas inerte (se prefiere nitrógeno)⁹. Sin embargo, estas prácticas presentan el inconveniente de que causan una pérdida notable de solvente por volatilización y, en el segundo caso, un gasto adicional de gas inerte que debe ser reciclado para que el proceso resulte práctico⁹. También se ha recomendado la extracción repetida de los residuos en un medio acuoso para descomponerlos catalíticamente con plata metálica impregnada en alúmina¹¹.

En el aspecto de desactivación, el Níquel Raney no compete con el paladio en soporte sólido, pues este último no sólo no es afectado por los residuos mencionados, sino que inclu-

sive puede ser empleado para la deshidrogenación catalítica de la tetrahidroantraquinona producida como subproducto y no debe ser separado durante ninguna etapa del proceso⁵.

La reacción secundaria de hidrogenación en el anillo se observa tanto en el caso de catalizadores de metales nobles en soporte sólido¹⁰ como en la hidrogenación usando Níquel Raney como catalizador, pero es comparativamente más importante para este último⁴. Se han reportado varios métodos para minimizar este exceso de reactividad del Níquel Raney, que incluyen el pretratamiento del catalizador o de toda la solución de trabajo con algunos compuestos orgánicos¹⁷. Se han usado hidrocarburos halogenados (de preferencia tricloro etileno al 1%, percloronaftaleno y monocloronaftaleno, presentados en orden decreciente de efectividad), piridina y ácido piridíncarboxílico¹², o algunos nitrilos orgánicos¹³. Otro inconveniente que presenta el Níquel Raney es que es pirofórico. Sin embargo, la ventaja de su empleo a pesar de todo radica en su bajo costo comparado con el de los catalizadores de metales nobles.

Es interesante mencionar que se han investigado procesos por medio de los cuales se minimice la formación de subproductos. Se ha ensayado la reducción de la presión efectiva de hidrógeno debajo de un nivel máximo empírico (aproximadamente 0.9 atm) limitando también la hidrogenación a un 70% del valor teórico⁸. También se han estudiado métodos que utilizan calentamiento a 55°C en presencia de alúmina o mag

nesia activa antes del reciclaje¹⁴.

La apariencia de la solución hidrogenada no se reporta más que en el caso del uso de una solución de antraquinona en dioxano: se obtiene una solución casi incolora levemente fluorescente después de la absorción de tres moles de hidrógeno, usando Níquel Raney como catalizador³.

Después de la separación del catalizador de hidrogenación, en el caso que sea necesario, se realiza la etapa de oxidación de la antrahidroquinona. Esta puede lograrse simplemente por contacto con aire u oxígeno puro². Se recomienda el empleo de aire como fuente de oxígeno por su bajo costo, y debido a que el uso de oxígeno puro causa la degradación de la solución de trabajo.

La reacción de oxidación con aire es exotérmica y es apropiado llevarla a cabo a temperatura entre 40-50°C y 1-20 atm de presión². Se ha descrito la oxidación con aire en la que el tiempo de contacto en una torre de oxidación a dos atmósferas de presión es corto⁶, por ejemplo dos y medio minutos, para minimizar la oxidación degradativa⁶.

La presencia de tetrahydroantraquinona también puede causar inconvenientes en la etapa de oxidación, además de su escasa solubilidad. La velocidad de oxidación de la tetrahydroantraquinona es aproximadamente $1/3-1/4$ de la velocidad de oxidación de la antrahidroquinona⁵. Sin embargo, se puede agilizar notablemente ambas reacciones si se añade a la solución de trabajo pequeñas cantidades (0.005-0.02% peso)

de compuestos alcalinos inorgánicos ionizables en agua⁷. Se han utilizado ventajosamente hidróxidos de amonio, sodio y potasio, prefiriéndose al primero debido a que su volatilidad permite eliminarlo fácilmente. La coloración de una solución de tetrahydroantrahidroquina en dioxano es naranja-amarilla³, después de ser oxidada.

Para separar el peróxido de hidrógeno en alta concentración se empleaba una solución de trabajo en la cual el peróxido de hidrógeno es insoluble, por ejemplo hidrocarburos aromáticos¹. Con el empleo de solventes en los cuales el peróxido de hidrógeno es miscible, el método usado comúnmente es removerlo por medio de lavados con agua. Se recomiendan extracciones acuosas con agua desmineralizada y acidificada (con un pH aproximado de 2-4)¹⁵: Ésto tiene las funciones de facilitar la separación de las capas disminuyendo la formación de emulsiones^{7,15} y de remover trazas de metales que, de otra forma, se acumulan en la solución de trabajo y causan su degradación. Esta acidificación es indispensable en el caso de la adición de álcalis inorgánicos durante la etapa de oxidación, y en general se lleva a cabo con ácido fosfórico porque éste es usado como estabilizante durante la concentración y para su almacenamiento¹⁷. Sin embargo, los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico también son útiles¹⁵. Para evitar emulsiones también se recomienda el aumento de la temperatura a la cual se hace la decantación, pero esto presenta el inconveniente de causar mayor

retención de peróxido de hidrógeno en la solución orgánica. Es apropiado realizar la extracción en el intervalo de temperaturas de 15-50°C¹⁵.

También se puede recobrar el peróxido de hidrógeno por destilación a presión reducida de la solución orgánica oxigenada, en presencia de vapor de agua proveniente de una fuente externa, a 90-100°C y 25-60mmHg². El destilado es una solución diluída por el vapor de agua, con residuos de solvente disperso y disuelto que es eliminado por centrifugación y destilación fraccionada. Este método es rápido y provee un producto más puro que el que se obtiene por extracciones acuosas². Debe anotarse que no existe peligro de explosión o pérdidas de peróxido de hidrógeno ya que los peróxidos orgánicos que podrían formarse son reducidos seguramente en la etapa de hidrogenación al reciclar los residuos.

Los extractos acuosos obtenidos de la separación del peróxido de hidrógeno son concentrados para obtener soluciones con la composición deseada.

B. Pentacianocobaltato(II) como activador del hidrógeno molecular

De acuerdo con varios autores^{23,24} M. Iguchi²⁵ reportó por primera vez la absorción de hidrógeno molecular en soluciones acuosas de cianocobaltato(II) de potasio. Sin embargo, los procesos químicos involucrados fueron elucidados hasta tiempos recientes²⁶.

El pentacianocobaltato(II) es un catalizador versátil empleado en varias reacciones de hidrogenación. Se ha usado para la reducción de varios sustratos²⁶ de los cuales son de interés en este trabajo: 1,2-dicetonas²⁶, benzoquinona²⁴ y 9,10-antraquinona²⁴. Esto se ha hecho a nivel de síntesis orgánica en la cual se hace reaccionar al pentacianocobaltato(II) con hidrógeno molecular y después se añade el sustrato para reducirlo. Se reporta²⁶ que este sistema catalítico no es selectivo únicamente con respecto al grupo funcional que debe ser reducido sino también a otros aspectos estructurales de la molécula del sustrato. Por ejemplo la reacción de hidrogenación de la benzoquinona no procede eficientemente a menos que se añada cantidades considerables de un hidróxido inorgánico²⁴ (aproximadamente tres veces la cantidad de cobalto presente). Esto, no se requiere en el caso de la antraquinona²⁴ que es hidrogenada aún en ausencia de álcali. Esto hace suponer que es posible detectar diferencias en la reacción de la 2-etilantraquinona respecto a la antraquinona ya estudiada a nivel de síntesis.

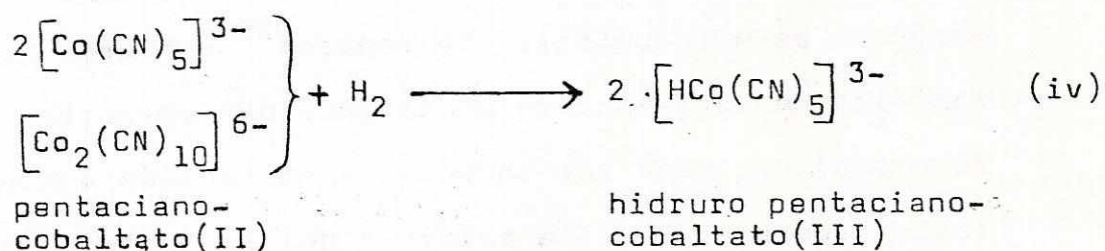
La estequiometría de la absorción de hidrógeno observada por varios investigadores²⁷, sugiere una relación de un átomo de hidrógeno por cada átomo de cobalto.

El mecanismo de activación molecular propuesto es la ruptura homolítica del hidrógeno molecular por especies con enlaces metal-metal, o por complejos paramagnéticos²⁸.

El átomo de cobalto complejado con monóxido de carbono produce especies en las cuales se ha detectado enlace Co-Co²⁸ que producen la fisión del hidrógeno molecular:



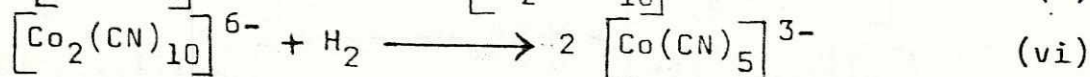
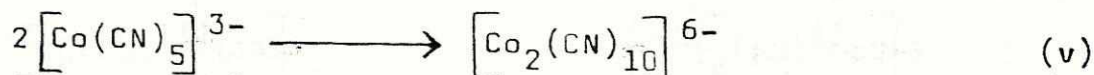
Sin embargo, en los complejos de pentacianocobaltato(II) no se ha observado experimentalmente la presencia de enlaces Co-Co²⁹ por lo que se denota la reacción de activación:



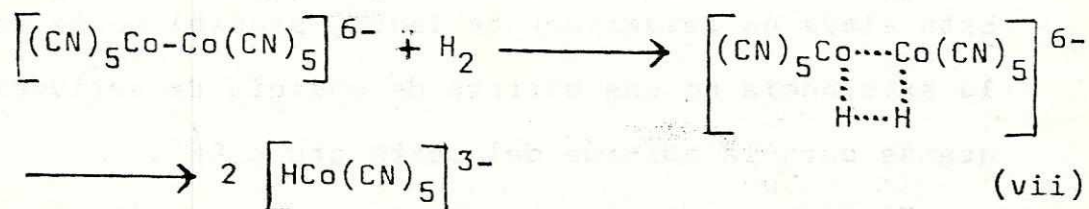
La naturaleza de los intermediarios ha sido estudiada detalladamente por métodos espectroscópicos²⁷. Se ha confirmado la formación del hidruro pentacianocobaltato(III), $[\text{HCo}(\text{CN})_5]^{3-}$, como uno de los intermediarios involucrados en la absorción de hidrógeno molecular²³. En la región ultravioleta-visible, este hidruro complejo presenta una banda de absorción a 305 nm que no se observa para otros complejos de cobalto (III)²³ y su formación ha sido confirmada también por estudios de Resonancia Magnética Nuclear³⁰. Además se han identificado otros dos posibles intermediarios³¹: el hidruro complejo $[\text{H}_2\text{Co}(\text{CN})_4]^{3-}$ que podría tener actividad catalítica, y el ion hexacianocobaltato(III) $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ que probablemente es inactivo.

El mecanismo más aceptado²⁷ para la formación del hidruro pentacianocobaltato(III) es el mostrado en las ecuacio-

nes (v) y (vi):



Este involucra la formación de un intermediario binuclear que tiene una estructura razonable, análoga a los complejos carbonilo de dicobalto y de dimanganeso²⁷. Entonces la reacción del intermediario con hidrógeno molecular parece ocurrir a través de un estado de transición antes de formar el hidruro complejo:



Experimentalmente se ha observado que la reacción del pentacianocobaltato(II) con hidrógeno molecular es reversible, pues el hidruro complejo pierde un átomo de hidrógeno cuando se calienta la solución o cuando se extrae el hidrógeno gaseoso por evacuación^{23,27}.

Sin embargo, la regeneración del pentacianocobaltato(II) original parece no ser completa debido a la mayor estabilidad de los complejos de cobalto (III)²⁷. Esto se ha demostrado por la disminución de la habilidad de absorber hidrógeno²⁴ y la pérdida de paramagnetismo²⁷ de soluciones que se guardan durante un período prolongado de tiempo.

Este proceso de degradación se inicia con la formación de los complejos $\left[\text{HCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5 \right]^{3-}$ y $\left[\text{OHCo}^{\text{III}}(\text{CN})_5 \right]^{3-}$, que absorben a 380 y 305 nm respectivamente, por medio de la

III. DISEÑO EXPERIMENTAL

A. Reactivos químicos y equipo utilizado

1. Reactivos.

Cloruro de cobalto (II) hexahidratado, Merck, 99% pureza mínima, no fue secado

Cianuro de potasio y de sodio, Merck, 96% pureza mínima, no fue secado

2-etilantraquinona, BASF, grado industrial

Ciclohexanol, Merck, 98% pureza mínima

Tolueno, Baker Analyzer, 99.7% pureza mínima

Acetofenona, Fisher Scientific Co.

Níquel Raney, Merck, 88%Ni y 12%Al en suspensión ac.

Etanol al 95%, ILG, 95°Lüssac

Cloruro de litio, Fisher Scientific Co., 99% pureza mínima, no fue secado

Peróxido de hidrógeno, Merck, 30% en agua

Sulfato de sodio anhidro, Fisher Scientific Co.

2. Equipo comercial.

Polarógrafo Sargent-Welch, S-29305, con módulos AC y DC y dispositivo cuentagotas que permite realizar gráficas muestreadas

Baño termostático Haake, modelo 3D-V

Estufa-agitador Corning, modelo PC-35

Debe anotarse que se utilizó mercurio para los ensayos de polarografía. Para eliminar residuos de metales disueltos se destiló a presión reducida a temperatura de 120°C.

B. Procedimiento

El trabajo experimental se llevó a cabo en cuatro fases. En la primera, inicialmente se montó el método convencional de producción de peróxido de hidrógeno a nivel de laboratorio. En este sentido, se diseñó e instaló el sistema experimental apropiado para realizar la reacción de hidrogenación y las mediciones de absorción de hidrógeno. También se investigaron las propiedades de solubilidad de las formas oxidada y reducida de la antraquinona, y se encontró la naturaleza de una mezcla de solventes apropiada para elaborar la solución de trabajo. Por último, se hicieron pruebas con Níquel Raney y otros catalizadores de níquel no poroso para observar las características del método de producción y tener un parámetro de comparación para las pruebas posteriores.

En la segunda etapa, se examinó las características de interés del ion complejo pentacianocobaltato(II) en función del uso que se le quiere dar. Así, se estudió las condiciones y características de su formación, la susceptibilidad a degradación sometiéndolo a ensayos con distintos gases y efectividad de agitación y almacenamiento. Además se investigó la capacidad de activación de hidrógeno molecular midiendo la velocidad del mismo.

En la tercera etapa del trabajo experimental, se puso en funcionamiento un método de análisis para evaluar la producción final de peróxido de hidrógeno. En este sentido, se

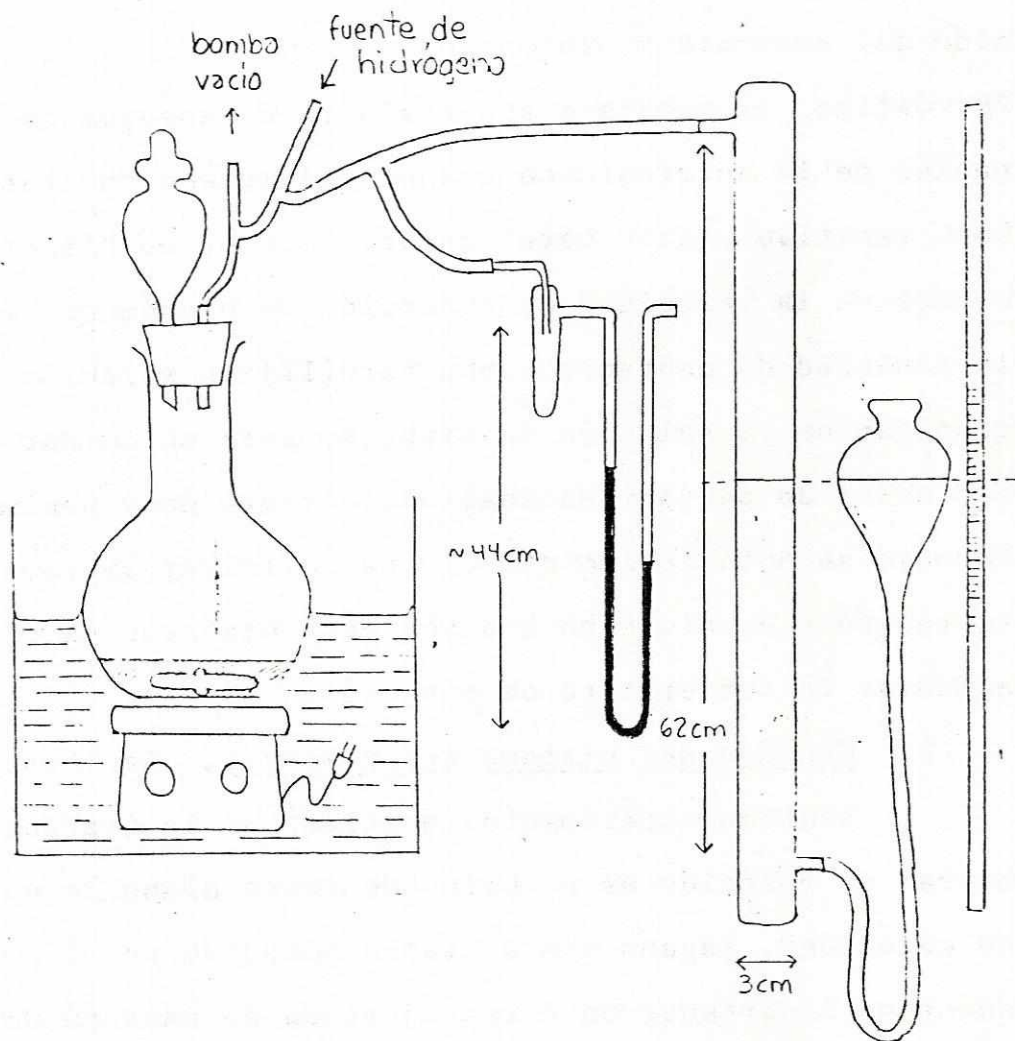
obtuvo un método polarográfico apropiado para la dosificación simultánea de la antraquinona y peróxido de hidrógeno en las condiciones experimentales posteriores a la oxidación del sustrato hidrogenado.

Por último, la cuarta etapa consistió de ensayos de hidrogenación de la antraquinona usando pentacianocobaltato(II) como reactivo y como catalizador. Luego, se hicieron mediciones de la velocidad de absorción de hidrógeno variando la cantidad de pentacianocobaltato(II) en relación de la cantidad de la solución de trabajo, para optimizar la cantidad molar de pentacianocobaltato(II) que debe emplearse. Además, se notó la importancia de maximizar la capacidad de agitación y se hicieron ensayos para observar el efecto de aumentar la temperatura de reacción.

1. Montaje del sistema experimental. Se instaló el sistema experimental mostrado en la Gráfica 1. El matraz de reacción es un balón de fondo plano de un litro de capacidad, tapado con un tapón horadado en el cual se encuentran insertados de forma ajustada el vástago de una ampolla de decantación de 100mL y un tubo de vidrio de 5mm de diámetro interno y aproximadamente 6cm de longitud. A este tubo está conectada una manguera gruesa de hule que se ramifica, por medio de tres "y" de vidrio, en cuatro vías, también usando mangueras gruesas. Cada una de estas está conectada respectivamente a la bomba de vacío, al manómetro para la medición de la presión interna del sistema, a la

Gráfica 1

Esquema del sistema experimental empleado



fuelle de hidrógeno, y a la bureta para gas.

A continuación se describen cada una de estas partes. Se utilizó una bomba de vacío capaz de generar rápidamente ($1/4$ min) un vacío del orden de magnitud de la presión de vapor de agua a temperatura ambiente. Entre la bomba de vacío y el sistema se colocó una trampa plástica llena con drierita seca, empacada con algodón. Para la medición de la presión interna del sistema se utilizaron dos diferentes manómetros: un manómetro diferencial cuyo fluido manométrico es una solución ácida de sulfato de sodio concentrado fuertemente coloreada con naranja de metilo, y un manómetro absoluto de mercurio. El manómetro diferencial fue equipado con una trampa colectora en el extremo que comunica al sistema, para prevenir el paso del fluido manométrico a la solución de trabajo en el caso de un vacío accidental. La fuente de hidrógeno es un cilindro del gas provisto de un regulador gauge y conectado a un sistema para evitar accidentes causados por excesiva presión de hidrógeno o de vacío. Este sistema consiste de un tubo de vidrio de diámetro medio (5mm o.d.) colocado verticalmente con el extremo inferior sumergido en un kitasato que contiene suficiente mercurio como para llenar el tubo. La longitud del tubo debe ser mayor que la altura de la presión atmosférica medida en centímetros de mercurio. La bureta empleada para la medición del volumen de hidrógeno consiste en un tubo de vidrio de 2.5 cm de diámetro interno homogéneo, cerrado en los extremos y

colocado verticalmente. En el extremo superior se tiene una salida de gas que conecta al resto del sistema, y en el extremo inferior otra salida, con una manguera flexible, a un reservorio con una solución ácida de sulfato de sodio concentrado. El reservorio está sostenido firmemente a una escala graduada verticalmente a lo largo de la cual puede ser desplazado de manera que pueden medirse exactamente diferencias de alturas. La idea fundamental es desplazar un volumen conocido de gas con un líquido que no lo disuelve significativamente.

Es importante mencionar que el balón de reacción debe estar sumergido en un baño termostático hasta un poco arriba del nivel hasta el cual es dispersada la solución de trabajo, y que debe proveerse un medio externo de agitación. El procedimiento empleado para agitación fue una barra magnética apropiada accionada por un motor sumergido dentro del baño termostático con la ayuda de un envoltorio plástico. El motor fue colocado en su máxima capacidad y desconectado del circuito eléctrico de manera que al completar el circuito se obtuviera la agitación máxima lo más rápido posible.

2. Procedimiento para realizar la hidrogenación. El procedimiento seguido originalmente fue cambiado a uno más conveniente al hacer el último grupo de mediciones. Para hacer más clara esta presentación se enumeran las instrucciones del método usado finalmente incluyen-

do anotaciones entre corchetes para especificar del método inicial.

a. Utilizando únicamente el balón seco equipado con el tapón horadado evacuarlo cerrando la llave de paso de la ampolla de decantación. Llenarlo cuidadosamente con nitrógeno hasta presión atmosférica. [Anteriormente sólo se hizo pasar un flujo de nitrógeno durante aproximadamente un minuto].

b. Pesar* rápidamente la cantidad necesaria de cianuro de sodio o potasio sobre papel encerado y colocarlo cuidadosamente dentro del balón lleno con nitrógeno. Introducir la barra magnética y añadir 100ml de agua destilada desoxigenada medida con una probeta de 100ml. Hacer pasar brevemente un flujo de nitrógeno y tapar. Colocar el balón sobre un agitador magnético y agitar moderadamente hasta que se disuelva toda la sal.

c. Pesar rápidamente la cantidad necesaria de cloruro de cobalto hexahidratado en un beaker de 150ml. Medir otra porción de 100ml de agua. Utilizando un flujo continuo de nitrógeno dentro del beaker, añadir aproximadamente 60ml del agua medida y disolver la sal rápidamente, agitando con una varilla de vidrio.

d. Mientras se agita vigorosamente con la barra magnética y se tiene un flujo de nitrógeno circulando por el ba-

* a menos que se indique lo contrario, las mediciones de peso se hicieron con una balanza "Centi" de triple brazo.

lón, se añade la solución de cloruro de cobalto a la solución de cianuro a una velocidad tal que no se verifica apreciablemente la formación de precipitado. Cuando se ha añadido toda la solución, se utiliza el resto del agua medida para lavar el beaker y la varilla, y añadirla también al balón. Colocar de nuevo el tapón y conectar el balón al resto del sistema experimental.

e. Si se va a llevar a cabo la hidrogenación de la solución de trabajo, debe colocarse 100ml de ésta previamente desoxigenada, medidos con una probeta de 100ml, en la ampolla de decantación y taparla.

f. Colocar el manómetro absoluto. Cerrar* las mangueras de la bureta y de la fuente de hidrógeno. Colocar el reservorio de la bureta en su mínima altura.

g. Poner a funcionar la bomba de succión y cuidadosamente abrir la manguera de la bureta para permitir la extracción del aire que contiene. Cuando la columna de líquido alcance su máxima altura, cierre la manguera de la bureta y permita que la presión sea reducida hasta aproximadamente 25mmHg. Cierre la manguera de la bomba. Observar el comportamiento de la presión para detectar alguna fuga significativa.

h. Abrir la llave del cilindro de hidrógeno y ajustar el flujo de gas con el regulador de manera que se obtenga un leve burbujeo a través del tubo de vidrio sumer-

* para cerrar las mangueras se utilizó pinzas Hotchkiss.

gido en mercurio. Abrir la manguera de la fuente de hidrógeno y esperar hasta que se alcance presión atmosférica dentro del sistema. Abrir la manguera de la bureta y permitir que se llene hasta que el líquido alcance mínima altura. Cerrar las mangueras de la bureta y de la fuente de hidrógeno. Repetir los incisos g. h. una vez más. Originalmente todo el proceso se hacía cuatro veces. Si se va a hidrógeno, debe añadirse la solución contenida en la ampolla de decantación mientras se tiene el sistema evacuado.

- i. Colocar el manómetro diferencial y anotar la altura inicial del reservorio.
- j. Simultáneamente, iniciar la agitación y la medición del tiempo. Elevar el reservorio aproximadamente 2 cm y observar el comportamiento de la presión en el interior del sistema. Cuando se sube el reservorio, se verifica un aumento en la presión del sistema. Sin embargo, la absorción de hidrógeno por la solución reaccionante causa la reducción de la presión al transcurrir el tiempo, hasta que las dos columnas del manómetro se encuentran a la misma altura y la presión interna es igual a la presión atmosférica. En este momento se mide el tiempo transcurrido e inmediatamente se eleva el reservorio otros 2 cm. Mientras se reduce la presión nuevamente, se anotan el tiempo y la altura del reservorio de la medición anterior.

- k. Si se consume todo el hidrógeno contenido en la bureta, debe detenerse la agitación a un tiempo cono-

cido y llenar rápidamente la bureta siguiendo las instrucciones de la primera parte del inciso h. después de bajar el reservorio a su posición inferior.

3. Composición de la solución de trabajo. La naturaleza de los solventes a utilizar fue establecida en base a los reportados en la literatura. Se inició el ensayo con una mezcla de 2-etilanttraquinona al 15% en una solución 1:1 de tolueno:ciclohexanol. A esta solución se añadió suficiente acetofenona hasta que se disolvió totalmente el soluto. Esto se hizo con pequeñas cantidades, utilizando tubos de ensayo y pipetas Pasteur. Cuando se hizo la prueba en grande, se agilizó la disolución elevando la temperatura a 35°C. Luego, se realizó la hidrogenación total del sustrato de manera que precipitó. Unas muestras de esta solución fueron tratadas en forma análoga a la descrita anteriormente adicionando acetofenona y ciclohexanol para maximizar la disolución del precipitado. Por último, se preparó una solución de la antraquinona en las nuevas condiciones de composición.

4. Hidrogenación de la solución de trabajo utilizando Níquel Raney como catalizador.

Se cambió el agua en la que se encuentra disperso el reactivo por etanol absoluto. Se lavó una cucharadita (aproximadamente 18g) de suspensión de Níquel Raney con tres porciones de 25mL de etanol al 95% agitando vigorosamente con una varilla de vidrio. Luego, se hicieron tres lavados similares con etanol absoluto.

En las condiciones descritas anteriormente, se utilizó aproximadamente 15g de Níquel Raney para la hidrogenación de 200mL de solución de trabajo.

5. Ensayos de hidrogenación con polvo de níquel no poroso

Se intentó, además, realizar la hidrogenación de una mezcla de trabajo usando catalizador de níquel "Inco" y "Rufert" en las mismas condiciones que las descritas para la hidrogenación con Níquel Raney.

6. Estudio de las características de interés del ion complejo pentacianocobaltato(II)

Se preparó, en el balón de reacción, soluciones de cianuro de potasio o sodio y de cloruro de cobalto (II) en las condiciones de concentración descritas en la literatura para el uso de pentacianocobaltato(II) para hidrogenar diversos sustratos (0.15M cobalto (II), 0.75M cianuro). Se a notaron las propiedades visibles de la formación y apariencia final del complejo, además, se estudiaron sus propiedades de solubilidad colocando las sales en un erlenmeyer, eva cuando y agregando con una bureta cantidades medidas de agua destilada desoxigenada. Luego, se realizó la hidrogenación de estas soluciones de pentacianocobaltato(II), notando las características de la solución en el transcurso de la reacción. Las soluciones hidrogenadas fueron expuestas a varias condiciones de almacenamiento: bajo atmósfera de hidrógeno, nitrógeno o aire, y con agitación bajo atmósfera de hidrógeno. Se observó la apariencia en función del tiem

po. También se obtuvieron mediciones del espectro en la región ultravioleta-visible de la solución hidrogenada.

7. Hidrogenación de la solución de pentacianocobaltato (II)

En las condiciones descritas, se llevó a cabo la absorción de hidrógeno por soluciones de pentacianocobaltato(II). Se utilizó sales de potasio y sodio como fuente de cianuro. Todas las mediciones se hicieron a 25°C.

8. Método polarográfico para la dosificación de 2-etil antraquinona y peróxido de hidrógeno en la solución de trabajo sin hidrogenar.

Para diseñar este método se utilizaron muestras artificiales de solución de trabajo, es decir, preparadas añadiendo peróxido de hidrógeno a la solución de trabajo sin hidrogenar. La preparación de la muestra consiste en la adición de una alícuota (aproximadamente 0.20mL) de dicha solución a 30mL de una solución aproximadamente 0.3M de cloruro de litio en etanol al 95%. Para la disolución, se probó que es más adecuado disolver a la muestra en etanol al 95% y, luego, añadir una solución 0.6M de cloruro de litio. Las soluciones deben ser deaireadas con flujo de nitrógeno durante aproximadamente media hora antes de usarlas, para eliminar el oxígeno. Esta solución es colocada en el depósito de muestra de una celda "H" del polarógrafo, manipulándola siempre bajo atmósfera de nitrógeno. La celda "H" debe equiparse con un electrodo saturado de Calomel sumergido en solución 0.3M de cloruro de litio en etanol al 95%, en el depósito de referencia, y un pequeño pozo de mercurio para

completar el contacto eléctrico del electrodo goteador. Lo más pronto posible, se realiza la variación sistemática del potencial aplicado a la celda, en el intervalo de 0.000 a -1.5000 volt. Cuando se ha obtenido un polarograma aceptable, se realiza la adición de una alícuota de solución de concentración conocida de peróxido de hidrógeno en etanol al 95% deaireado. Es apropiado realizar la estandarización de esta solución oxidando yoduro y determinando el yodo formado con una solución estándar de tiosulfato. El análisis no deberá prolongarse por más de media hora (de preferencia 15 minutos) a partir del momento en el que se expone la solución al mercurio, y es necesario evitar el contacto de la solución con el oxígeno del aire.

Para el análisis de las muestras reales, éstas fueron extraídas de la mezcla de reacción en determinadas etapas de la hidrogenación. Para esto se hizo un apéndice al balón de reacción, al cual se le colocó un septum. La extracción de la muestra se hizo con una jeringa y se obtuvieron porciones de aproximadamente 1ml que fueron guardadas en pequeños tubos de vidrio cerrados con Parafilm. Estas muestras fueron burbujeadas con aire con una jeringa antes de añadir las lícuotas de solución orgánica a la solución de electrolito soporte preparado de la forma mencionada. Se varió el potencial de la celda polarográfica en las condiciones descritas anteriormente para obtener el polarograma.

9. Uso del pentacianocobaltato(II) como reactivo y como catalizador para la hidrogenación de la

solución de trabajo.

Se utilizaron las condiciones de hidrogenación descritas anteriormente. Para utilizar al pentacianocobaltato (II) como reactivo se hidrógeno este antes de realizar la adición del sustrato. Luego, para probar la actividad catalítica se añadió la solución de trabajo antes de iniciar la absorción del hidrógeno. De esta forma, se hicieron distintas pruebas en las que se varió la cantidad de catalizador respecto de la cantidad constante de 2-etilantraquinona en la solución de trabajo. Además, se hizo una reacción variando la temperatura de reacción, aumentándola a 40 y 55°C. Para hacer estas mediciones, se cambió una parte del procedimiento: después de detener la agitación para aumentar la temperatura del baño termostático, se llenaba la bureta sin permitir que el hidrógeno se calentara entrando en contacto con el balón, y se dejaba cerrada la manguera de acceso. Cuando aumentaba la temperatura del balón, el exceso de presión era soportado por la columna de líquido del manómetro diferencial. Después de alcanzar el equilibrio térmico del balón y la solución, para llevar a cabo la hidrogenación, se iniciaba la agitación sin abrir la manguera que comunica con la bureta hasta que se alcanzaba la presión atmosférica dentro del sistema.

IV. RESULTADOS

A. Observaciones durante el trabajo experimental.

1. La bureta de gas. La solución ácida de sulfato de sodio usada en la bureta y en el manómetro diferencial tenía las siguientes características: aproximadamente 20% peso Na_2SO_4 y 5% vol H_2SO_4 . Al añadir indicador de naranja de metilo (preparado de la forma usual) se obtuvo una coloración roja cuya intensidad es función de la cantidad de solución indicadora agregada. La densidad de la solución es aproximadamente 1.22g/mL.

Por otro lado, las mediciones en la bureta se hicieron utilizando una calibración de la altura del líquido en la bureta en función de la altura del reservorio en la escala vertical. (ver Anexo 1).

2. El baño termostático.

3. El agitador magnético. Inicialmente se utilizó un motor de agitación pero se observó que este era menos potente que el agitador de una estufa, por lo que se utilizó este último:

4. El ion complejo pentacianocobaltato(II). El agua destilada utilizada para preparar las soluciones fue deaireada con un flujo de burbujas de nitrógeno durante 6 horas o más, y guardada en un recipiente de vidrio con

tapón esmerilado (originalmente se utilizó un bote plástico que sí es permeable a oxígeno, pero las soluciones eran de-aireadas inmediatamente antes de ser usadas).

Tanto el cianuro de potasio como la sal sódica son cristales blancos amorfos e higroscópicos. La solución acuosa de cianuro es totalmente incolora aunque, durante la disolución notablemente rápida y endotérmica, se observa una opacidad debida a la formación de pequeñas burbujas de gas que desaparecen rápidamente. La sal de cloruro de cobalto es de color corinto, con cristales amorfos (algunos más compactos y oscuros) e higroscópicos, y la rápida disolución origina una solución corinta.

Al mezclar las soluciones de cianuro y cobalto, se verifica la formación de una mezcla heterogénea con precipitado gris-café y la aparición de una intensa coloración verde musgo en la solución. Esta precipitación es muy obvia si la adición se hace sin agitación, o muy rápidamente con agitación insuficiente. En estos casos, no se completa la disolución y se observa un precipitado de color verde musgo. También es aparente que la formación de este sólido poco soluble se favorece si se añade la solución de cianuro a la de cobalto. Durante la hidrogenación del pentacianocobaltato(II), la coloración de la solución cambia de verde musgo a verde arveja diluído aunque, en algunas ocasiones, la solución adquirió un color prácticamente amarillo. Cuando la solución de pentacianocobaltato(II) tenía precipitado u opacidad, la

solución hidrogenada también tenía esta apariencia aunque la coloración sí era verde musgo. También se obtuvo la formación de soluciones hidrogenadas opacas a partir de soluciones transparentes. Durante las pruebas de solubilidad, siempre se obtuvieron soluciones opacas en las que al variar la razón de CN:Co se observó un cambio de coloración de verde a amarillo al aumentar la cantidad de cianuro.

5. La solución de trabajo. Los solventes usados para la preparación de la solución de trabajo son incolores, excepto la acetofenona que adquiere una coloración naranja-café si se expone directamente a la luz del sol. El ciclohexanol es muy viscoso y se solidifica fácilmente si disminuye la temperatura del ambiente. Por otro lado, la 2-etilantraquinona usada es un sólido opaco amarillo-blancuecino, en forma de escamas.

La solución de trabajo tiene un intenso color amarillo debido al soluto y, al bajar la temperatura, precipita un sólido amorfo amarillento que aparentemente es la 2-etilantraquinona. El precipitado de 2-etilantrahidroquinona es muy similar al de la 2-etilantraquinona. La composición de la solución de trabajo utilizada fue: aproximadamente 65% volumen ciclohexanol, 20% volumen tolueno, 15% volumen acetofenona, y 0.10g 2-etilantraquinona/mL de solución.

6. Observaciones durante la hidrogenación de la solución de trabajo

La agitación de la solución de trabajo en presencia de catalizador de níquel causa una apariencia negra opaca

debida al catalizador suspendido. En el caso del níquel "Inco" el sólido se separa rápidamente pero en los otros casos, principalmente en el caso del Níquel Raney, es necesario utilizar centrifugación para aclarar totalmente la solución. En los casos de níquel no poroso no se observó absorción de hidrógeno.

Durante la hidrogenación de la solución de trabajo con el pentacianocobaltato (II) se obtienen cambios evidentes en la apariencia de la solución. Inicialmente, las dos capas de reactivos son inmiscibles y se separan limpiamente. Al iniciar la agitación, las dos soluciones dispersas presentan un aspecto verde oscuro que rápidamente adquiere un tinte café que llega a predominar. Luego, se observa la aparición de un tinte corinto hasta que se obtiene completamente. Prevalece así hasta el final de la reacción, cuando el sustrato ya ha sido hidrogenado, y la solución del catalizador adquiere un color rojo encendido. La solución orgánica siempre tiene una apariencia amarilla transparente, excepto en una ocasión en la cual se burbujeó excesivamente la solución de trabajo, y se observó la formación de precipitado. Los cambios descritos suceden a distintos períodos de tiempo para las diferentes relaciones de cantidad de pentacianocobaltato(II) con el sustrato.

Al detener la agitación se obtiene la separación apropiada de las fases orgánica y acuosa bajo atmósfera de hidrógeno. Esta separación es mucho más marcada si la temperatura de

la mezcla es mayor. Sin embargo, la coloración de la fase orgánica no es amarilla sino que presenta un tinte naranja o, inclusive, corinto. Si se permite el contacto con oxígeno del aire, ambas capas cambian de coloración, adquiriendo un tinte café y luego una coloración amarillenta clara y la formación de un precipitado blanquecino. En esta situación, la separación de las capas se hace prácticamente imposible excepto si se añade un solvente apolar.

7. Mediciones polarográficas. Para las mediciones de las soluciones artificiales, la exclusión del oxígeno no era crítica pues si no se hacía exhaustivamente, las ondas polarográficas asociadas al oxígeno presente ($E_{1/2} = -.3V$) y al peróxido ($E_{1/2} = -1.0V$) originado por la reducción de este, eran de magnitud mucho mayor que las ondas debidas a la muestra. Las soluciones en todos los casos eran prácticamente transparente y los análisis pudieron hacerse rápidamente.

La medición de las muestras reales sólo se inició pero no se completó por falta de tiempo, y porque se hicieron varias observaciones extrañas que se explican en la sección de discusión. Al añadir la alícuota de solución de trabajo en la solución desoxigenada de electrolito, se obtenía la formación de una intensa apariencia verde fluorescente. Si se sometía una muestra de la solución acuosa del catalizador no se observaba dicha apariencia sino que la solución permanecía prácticamente transparente. Al variar el poten

para obtener el polarograma se observaba únicamente una pequeña onda asociada probablemente con la 2-etilantraquinona ($E_{1/2} = -.7V$). Al añadir la solución de trabajo a una solución de electrolito que no fue desoxigenada completamente, no se observó la aparición de coloración. Se obtuvo un polarograma de esta solución y debido a que se obtuvo un polarograma apropiado, se añadió solución de peróxido de hidrógeno, obteniéndose nuevamente un polarograma. Para mejorar la presentación gráfica de esta medición, se intentó hacer otros polarogramas pero se observó la formación de apariencia fluorescente por lo que se detuvo el análisis.

B. Datos brutos y resultados calculados.

A continuación se presenta un ejemplo de un cuadro de resultados brutos típicos, y del cálculo de resultados requeridos para elaborar las gráficas mostradas posteriormente. Los datos de este ejemplo corresponden al ensayo en el cual la velocidad de absorción de hidrógeno fue mayor en las diferentes réplicas de la hidrogenación del pentacianocobalto(II) (ver Gráfica 2). El resto de los datos se presenta de forma similar en el Anexo 2.

La asignación de las incertidumbres de los datos mostrados en el Cuadro 2 se hizo de acuerdo con el siguiente razonamiento: Las lecturas en la escala vertical se ajustaban con una escala vernier y la asignación de incertidumbre reportada es de ± 1 en el último dígito leído, sin embargo, la

calibración de la bureta requiere la asignación de una incertidumbre mayor a las diferencias de altura (ver Anexo 1). La medición del tiempo se hizo con un cronómetro funcionando continuamente a lo largo de la reacción, equipado con un dispositivo para poder ver el tiempo transcurrido desde el inicio de la medición en un momento dado. La lectura se presenta en centésimas de segundo, lo que es muy exacto para el método de hacer las observaciones. Por medio de pruebas se encontró que la asignación de una incertidumbre de ± 1 seg es apropiada para las diferencias de tiempo.

Para la obtención de las columnas de resultados, se obtuvo las diferencias dimensionalmente correctas de los valores a un tiempo dado, menos los valores al iniciar la agitación. Estos valores iniciales se presentan entre paréntesis en la primera fila al iniciar el uso de una bureta recién llena. Además, al finalizar las anotaciones acerca de una bureta dada se presentan subrayados los valores acumulados de cada columna. El comentario "sin agitar" indica que la solución absorbió hidrógeno sin que se iniciara la agitación con la barra magnética. Además, pueden encontrarse anotaciones acerca de la apariencia de la solución, etc.

Es necesario señalar que no se hicieron cálculos con todos los datos obtenidos para un ensayo, sino que sólo se trabajaron al azar los resultados necesarios para trazar una gráfica representativa del comportamiento. Esto justifica los espacios en blanco en las columnas de resultados.

Cuadro 2

Datos brutos (primeras dos columnas) y resultados calculados para la réplica con mayor velocidad de absorción de hidrógeno de la hidrogenación de pentacianocobaltato(II)

altura en la escala vertical (cm)	tiempo a partir del inicio (min:seg)	diferencia altura del líquido en la bureta (cm)	tiempo relativo (seg)
$\pm .01$	$\pm .01$ seg	$\pm .1$	± 1
bureta 1			
22.40	0:00.00	(6.44)	(0)
25.8	sin agitar		
28.00	0:17.60		
30.00	0:26.37	7.01	26
32.00	0:35.45		
34.00	0:44.26		
38.00	1:01.64	14.33	62
40.00	1:10.32		
44.00	1:27.84		
46.00	1:36.92	96.92	97
48.00	1:45.92		
50.00	1:54.37		
56.00	2:23.57	30.39	144
62.00	2:54.45	35.60	174
66.00	3:17.12		
68.00	3:29.00		
70.00	3:41.61	42.36	222
72.00	3:54.82		
74.00	4:08.44		
76.00	4:23.17		
78.00	4:38.40	48.84	278
80.00	4:55.23	50.31	295
		<u>50.31</u>	<u>295</u>
bureta 2			
23.39	6:18.46	(7.27)	(378.46)
25.00	6:37.08		
27.00	7:04.65	3.42	46
29.00	7:37.50		
31.00	8:18.61	7.10	120
33.00	9:13.87		
35.00	10:46.?	10.78	268
37.00	13:52.?	12.59	454
38.58	28:06.46	14.02	1,308
		<u>64.33</u>	<u>1,603</u>

En el Anexo 2 sólo se presentan los resultados con los que se trazaron las gráficas.

C. Gráficas.

A partir de un procedimiento análogo al descrito anteriormente, se obtuvieron los resultados para trazar las gráficas mostradas a continuación. Para transformar los resultados de centímetros de altura en la bureta a volumen de hidrógeno absorbido se utilizó el factor apropiado que toma en cuenta el área de la bureta (ver Anexo 3).

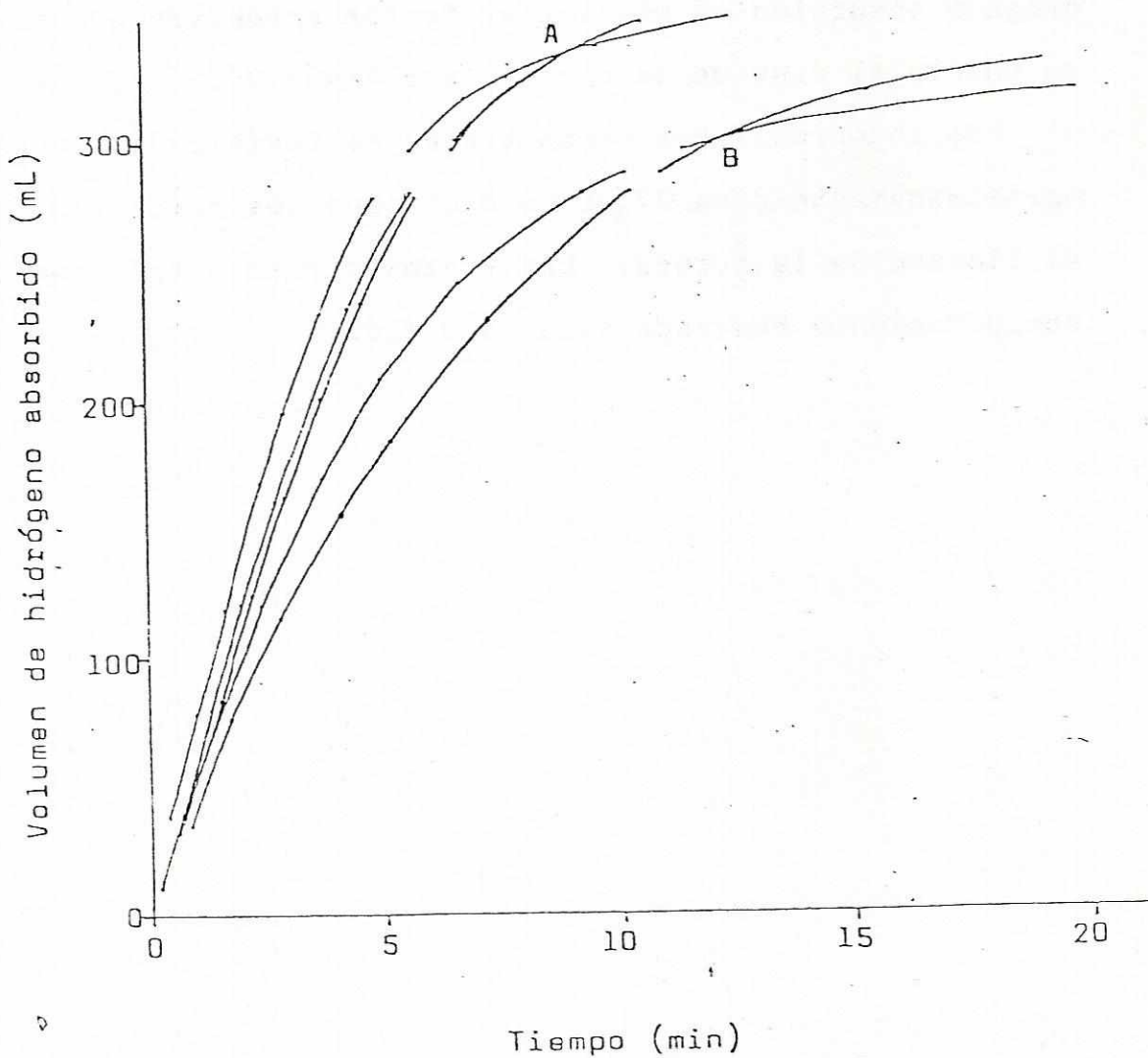
Las interrupciones presentes en el trazo de las curvas aproximadamente cada 275ml de hidrógeno absorbido indican el llenado de la bureta. Los trazos cortados muestran el comportamiento esperado pero no medido.

Gráfica 2

Absorción de hidrógeno por la solución de pentacianocobaltato(II). Todas las curvas corresponden a réplicas idénticas afectadas por la escasa reproducibilidad de la agitación

$$[\text{Co}] = 0.15\text{M}, [\text{CN}] = 0.75\text{M}, T = 25.0^\circ\text{C}$$

A = barra magnética en el centro del balón
B = barra magnética en otra posición

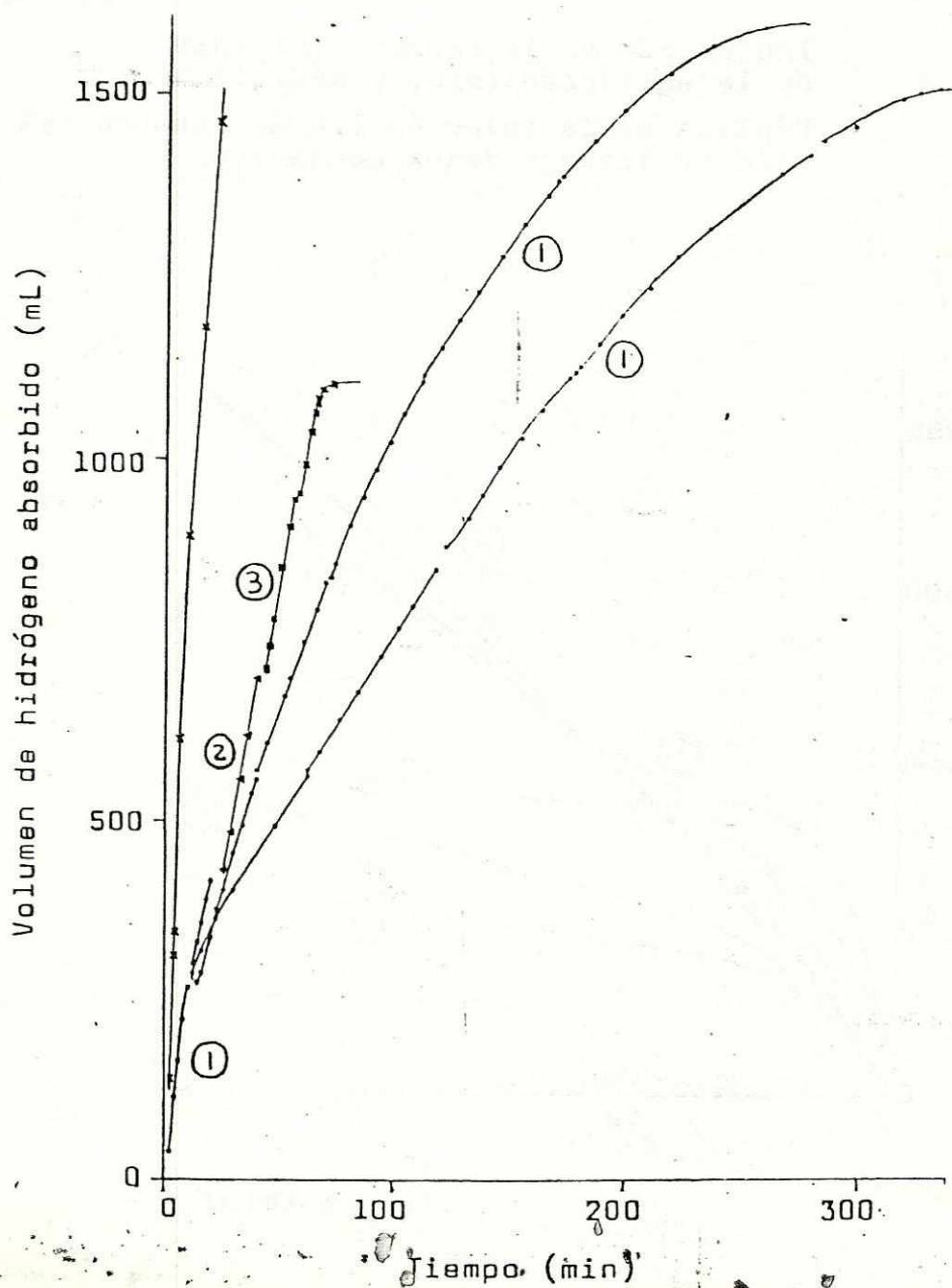


Gráfica 3

Hidrogenación de la solución de trabajo con pentacianocobaltato(II) como catalizador, hasta que la absorción de hidrógeno se detiene

$[Co]=0.15M$, $[CN]=0.75M$, $T=25.0^{\circ}C$: ①
 $=40.0^{\circ}C$: ②
 $=55.0^{\circ}C$: ③

Hidrogenación con Níquel Raney: *—*—*



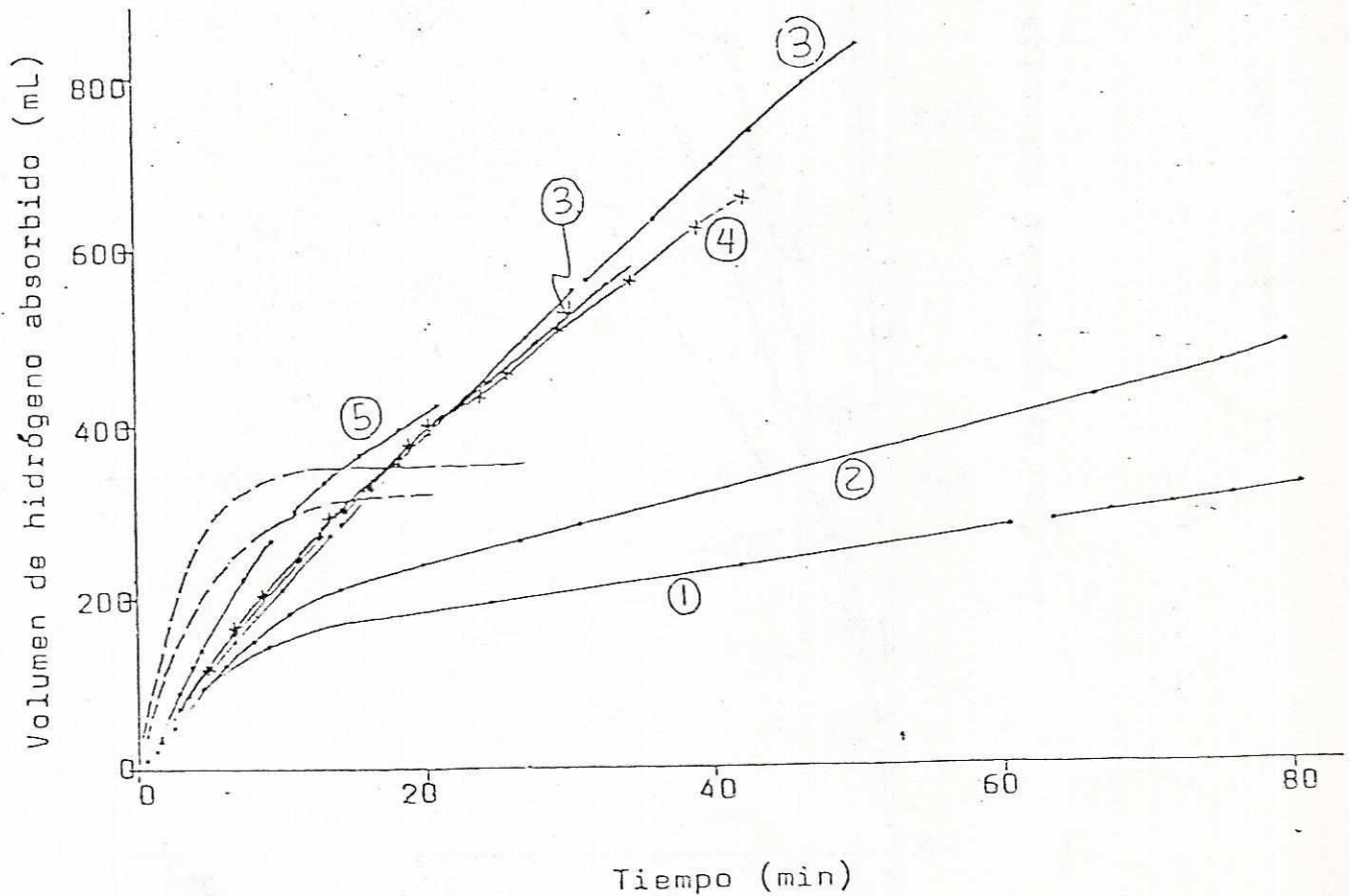
Gráfica 4

Hidrogenación de la solución de trabajo con pentacianocobaltato(II) como catalizador, variando la proporción molar de catalizador respecto de una cantidad fija de sustrato.

$T=25.0^{\circ}\text{C}$, mol 2-etilAQ:catalizador = 2.5:1.0 ①
 = 2.0:1.0 ②
 = 1.4:1.0 ③
 = 0.5:1.0 ④

Indicación de la reproducibilidad de la agitación: (min. y máx.): ==

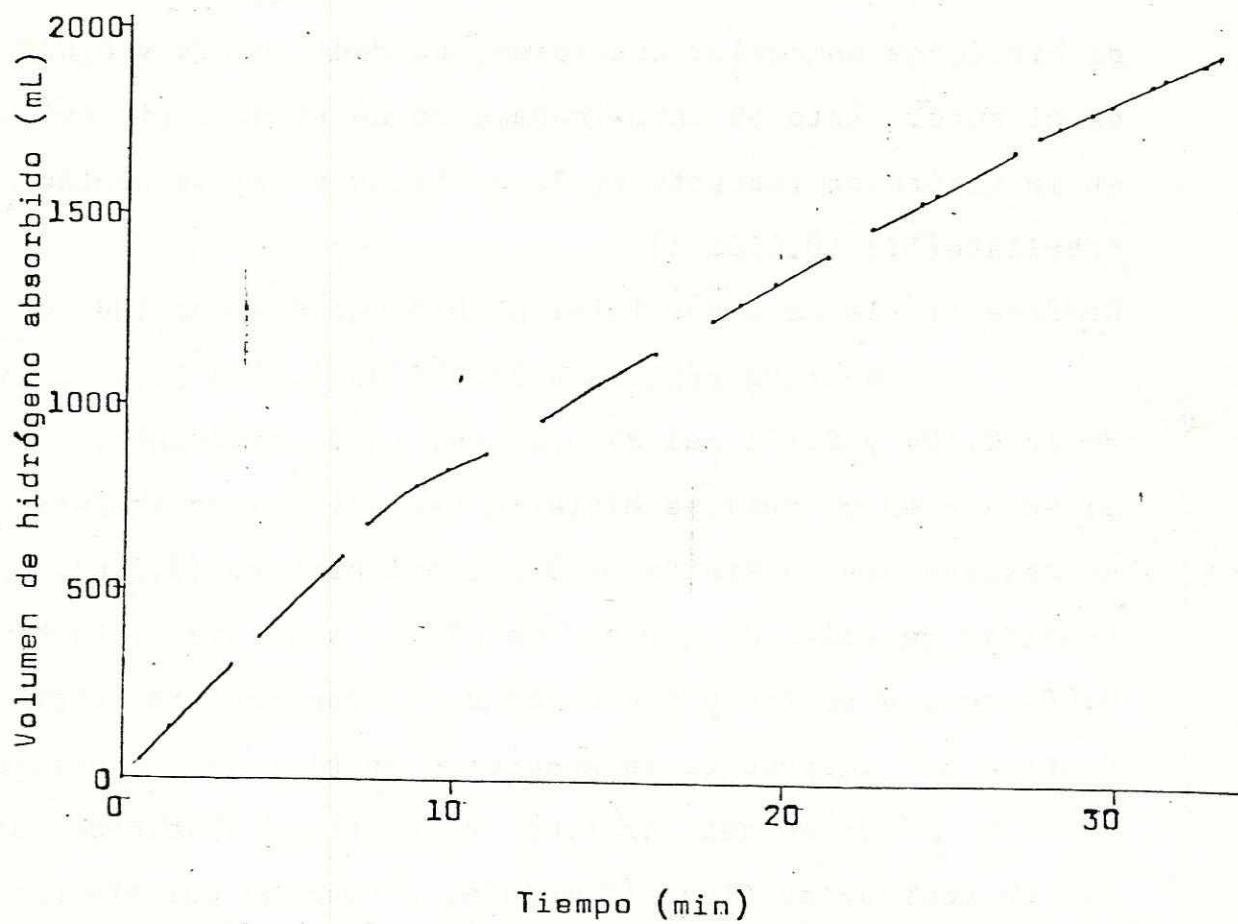
Réplica de la relación 1.4:1.0 usando solución de trabajo desoxigenada: ⑤



Gráfica 5

Hidrogenación de 200mL de solución de trabajo
con Níquel Raney como catalizador (aproximado
10% peso)

T=24°C



Anotaciones y cálculos asociados a las Gráficas anteriores::

Gráfica 2: la cantidad total de hidrógeno absorbido por las muestras de los ensayos con agitación más efectiva es aproximadamente 350mL. Para los otros ensayos es 325mL. Usando una presión atmosférica típica de 640mmHg y temperatura de 22°C para la bureta, se calcula con la ecuación para gases ideales una cantidad de 0.012 y 0.011 mol de hidrógeno molecular absorbido, es decir 0.024 y 0.022 mol de hidruro. Esto es aproximadamente un rendimiento del 80% en la absorción respecto de la cantidad total de pentaciano cobaltato(II) (0.030mol)

Gráfica 3: la cantidad total de hidrógeno absorbido por los ensayos réplica a 25.0°C es 1.50 y 1.60 L, es decir 0.104 y 0.111 mol de hidruro, respectivamente. Para el ensayo en el cual se hicieron variaciones de temperatura se observa una absorción de 0.076 mol hidruro (1.1 L). La cantidad de moles de grupos "ceto" del sustrato presente es 0.084 mol, y se tiene 0.030 mol de pentacianocobaltato(II).

Gráfica 5: después de la absorción de hidrógeno representada en esta gráfica, se continuó añadiendo gas con un medidor de flujo (37mL/min, promedio) durante aproximadamente 15 min y se añadió hidrógeno adicional con la bureta. La cantidad total de hidrógeno fue 2.6 L, es decir, aproximadamente 0.090 mol. La cantidad de sustrato: 0.084 mol de 2-etilantraquinona. Se anota que la medición de flujo no fue confiable.

V. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

A. Aspectos operacionales.

El sistema experimental montado es apropiado para la medición de la velocidad de absorción de hidrógeno si esta se verifica en el intervalo de flujo de hidrógeno de 1-100 ml/min (en el límite máximo aparece el inconveniente de tener que llenar muy frecuentemente la bureta), y en condiciones de temperatura y presión cercanas a las condiciones ambientales. No se puede variar notablemente la presión interna (aproximadamente 4cmHg; se trabajó con incrementos del orden de 2mmHg sobre una presión atmosférica típica de 640mmHg). El empleo de temperaturas mayores que la temperatura ambiente puede influir en los resultados de absorción de hidrógeno, pues, aunque el procedimiento que se usa parece ser efectivo, causa un comportamiento indeseable de los datos. Además, es posible que a pesar de todo se verifique un aumento de la temperatura del gas que no puede detectarse con un cambio en la temperatura de la bureta debido a la gran diferencia entre la capacidad calorífica del vidrio y del hidrógeno.

Sin embargo, el sistema experimental tiene algunas limitaciones. El aspecto de mayor importancia es la escasa efectividad y la reproducibilidad de la agitación. En relación a la capacidad de agitación, como se describió en el

procedimiento, se utilizó un balón de fondo plano de gran volumen, con una barra magnética de longitud un poco menor que el diámetro del fondo del balón, para hacer máxima la agitación. Se hicieron ensayos con otros balones y barras magnéticas, pero este método fue el más efectivo. Se seleccionó el método de agitación magnética porque aparentemente es el que presenta menor cantidad de complicaciones en comparación con otros sistemas mecánicos externos. Un método que probablemente funcionaría de manera más apropiada sería la dispersión del gas hidrógeno en la solución utilizando una pequeña bomba que recirculara el hidrógeno presente dentro del sistema.

Para la agitación magnética usada es aparente la importancia de dos aspectos: debe tenerse un nivel adecuado de líquido para que la barra magnética pueda operarse a la máxima velocidad del motor, pero no tan alto que la solución no lo cubra apropiadamente y que no se disperse al líquido. Además, el magneto debe girar libremente sin acercarse mucho a las paredes, y exactamente al centro del balón. Esto último es especialmente crítico y no pudo controlarse para obtener reproducibilidad deseada. Aún colocando el balón en la posición óptima sobre el motor de agitación, y de manera idéntica, se observa que existen dos tendencias: la barra magnética gira en el centro, o de forma excéntrica en el balón. Como resultado de esto se obtienen diferencias notables en la velocidad de absorción para réplicas prácti-

camente idénticas en los otros aspectos (ver Gráfica 2). Las consecuencias de esto en las conclusiones específicas de las características del catalizador, se discuten más adelante.

Otra consecuencia importante de la dificultad de control de agitación es que limitó el diseño experimental. No es a propiamente realizar ensayos para optimizar la relación de agua vs. la cantidad de solución orgánica manteniendo constante las cantidades molares de sustrato y catalizador. Esto es debido a que no podría distinguirse el efecto, al contrastarlo con la variación de la capacidad de agitación.

Un factor importante, del cual se tuvo mayor control, es la eliminación del oxígeno. Evitar el contacto del cata lizador es crucial, ya que la reacción con el oxígeno lo de grada rápida y completamente. Todo el sistema experimental fue limpiado escrupulosamente de oxígeno. Sin embargo, bajo la suposición de la escasa solubilidad del oxígeno en los solventes orgánicos usados, originalmente no se deaireó la solución de trabajo. Más tarde, se notó la interferencia que puede tener este factor pues una solución de trabajo que fue calentada excesivamente durante la disolución rá pida de la antraquinona se desactivó notablemente, al hacer la hidrogenación (no se reporta este resultado). Después de aislar este factor como causa (probablemente la solubilidad del oxígeno aumenta al elevar la temperatura) se ensayó la desoxigenación, con flujo de nitrógeno, de la so-

lución, antes de hidrogenarla. En la Gráfica 3 se presentó una réplica desoxigenada con la intención de observar el efecto de la eliminación del oxígeno. Es importante notar que las consecuencias de la presencia del oxígeno son sistemáticas pues se obtuvo reproducibilidad apropiada cuando dos réplicas fueron preparadas de manera análoga (ver también Gráfica 5).

Es de interés mencionar que la solución de trabajo que se utilizó es apropiada para los ensayos requeridos en este trabajo, pero no resulta práctica para un proceso industrial debido a la escasa solubilidad del sustrato oxidado y reducido. Para la implementación de una mezcla más útil, debe revisarse la literatura.

B. Aspectos relacionados con la actividad catalítica del pentacianocobaltato(II)

Inicialmente, debe enfatizarse que el ion complejo pentacianocobaltato(II) sí presenta actividad catalítica. Se observa que la solución de dicha especie absorbe una cantidad mucho mayor de hidrógeno en la presencia de sustrato reducible que cuando se hidrogena aisladamente como reactivo. Además, del análisis de la Gráfica 4 se calcula que la cantidad de hidrógeno no solamente es suficiente para la hidrogenación de los grupos "ceto" de la 2-etilantraquinona presente, sino que se absorbe un pequeño excedente que podría justificarse en base a la hidrogenación de una parte del catalizador que aún permanece activo pues ha sido rege-

nerado. Aún cuando este excedente de hidrógeno se podría explicar como la hidrogenación del anillo del sustrato, esto no es muy probable debido a la alta selectividad atribuída a este activador de hidrógeno, y porque de ser así, es extraño que las dos réplicas hayan absorbido el mismo orden de magnitud de hidrógeno aún a diferente velocidad.

El efecto de la relación entre la cantidad de mole del caralizador y la cantidad de sustrato en la solución de reacción, con las cantidades de solventes constantes, podría estar encubierto por las variaciones al azar de la efectividad de la agitación, como se puede observar en la Gráfica 3. Al comparar el cambio de la velocidad de absorción de dos réplicas con el observado entre las relaciones de antraquinona:pentacianocobaltato(II) de 2.0:1.0 y 2.5:1.0 podría pensarse que la variación se debe al azar. Sin embargo, si se analizan los resultados para todas las relaciones estudiadas, se puede deducir una tendencia definida: a medida que disminuye la cantidad de sustrato en la relación, aumenta la velocidad de absorción de hidrógeno. Esto puede ser debido a que se logra más fácilmente la situación en la que interaccionan dos moléculas del hidruro (la reacción es de segundo orden en el monómero del complejo²⁷) para formar el hidruro intermediario. También es razonable esperar que se aumente la probabilidad del ataque simultáneo a la molécula de sustrato de los dos posibles monómeros requeridos por la estequiometría de la reacción.

(Es pertinente anotar que la rápida hidrogenación de un sustrato como esta quinona refuerza la posibilidad de la actividad del hidruro pentacianocobaltato(III) como un dímero) Este aumento en la actividad catalítica tendría que disminuir después de un límite dado, pues a medida que se aumentara la cantidad de catalizador llegaría un momento en el cual el incremento en la cantidad no tendría efecto notable, debido a aspectos mecánicos. Esto compromete nuevamente factores como la efectividad de la agitación y el volumen relativo de la solución de catalizador respecto de la solución de trabajo.

En base al razonamiento anterior, y observando los resultados obtenidos se concluye que la concentración recomendada en la literatura para el uso del ion como reactivo es del orden de magnitud apropiado para emplearlo como catalizador.

Para evaluar el efecto de aumentar la temperatura de la reacción, es necesario analizar con cuidado la curva pertinente en la Gráfica 3. Se observa que la absorción de hidrógeno no parece aumentar más allá de un límite que probablemente está definido por la transferencia del gas a la solución. Aparentemente, esta limitación se ve afectada escasamente por la temperatura pues tanto a 40 como a 55°C se tiene el mismo orden de velocidad de absorción (aproximadamente 19mL/min) que es la limitación también de la velocidad inicial de todos los otros ensayos, excepto en los casos en los que se hizo pasar un flujo de nitrógeno a la so-

lución de trabajo. En éstos, la velocidad de absorción inicial es considerablemente mayor (aproximadamente 27 mL/min). Es interesante notar que la dispersión de agua y solvente orgánico en el sistema causa aparentemente una barrera intrínseca a la transferencia mencionada; pues la velocidad de absorción límite es mayor tanto en el caso de emplear sólo agua como solvente, como cuando sólo se usa solución orgánica, por ejemplo la hidrogenación del pentacianocobaltato(II) como reactivo y la hidrogenación del sustrato con Níquel Raney, respectivamente. Además, en relación con el efecto del aumento de temperatura, se observa que se aumenta la velocidad de desactivación del catalizador, probablemente por agilizarse las reacciones de hidrólisis. Esto se concluye en base a la temprana desactivación de la solución catalizadora sometido a calentamiento, en la Gráfica 3. Notar que no se hizo réplica de la reacción en la cual se varió la temperatura, pues se piensa que el comportamiento observado es independiente de la efectividad de la agitación.

Además de la temperatura como factor que favorece la degradación del pentacianocobaltato(II), se tiene la acción del oxígeno. Se puede justificar la mayor velocidad de hidrogenación de las muestras totalmente desoxigenadas en base a suponer que el oxígeno de la solución de trabajo inactiva una parte del catalizador.

Por otro lado, la inestabilidad inherente del complejo

hacia la regeneración juega un papel evidente e importante en la desactivación. Se pueden asociar a esta tendencia los múltiples cambios de color y apariencia que sufre en el transcurso de la reacción, notando que existe un período largo de tiempo en el cual no se verifica ninguna variación y que el catalizador funciona sistemáticamente absorbiendo hidrógeno a un ritmo relativamente constante. Entonces, es probable que se pudieran obtener condiciones en las que el catalizador no se degradara.

El efecto de aumentar la presión de hidrógeno parece ser una manera apropiada de controlar y mejorar la hidrogenación con el ion pentacianocobaltato(II). Por un lado, esta medida aumenta efectivamente la actividad del hidrógeno en la velocidad de reacción por lo que la cinética favorece la hidrogenación. Por otro lado, lejos de tener algún efecto contrario, la alta actividad de hidrógeno causaría que las reacciones de hidrólisis que contribuyen a la desactivación del catalizador, competirían desfavorablemente con la formación del hidruro intermediario.

La hidrogenación utilizando Níquel Raney es bastante más rápida que utilizando el catalizador de pentacianocobaltato (II) en las condiciones estudiadas. El orden de magnitud de la velocidad de absorción de la mezcla hidrogenada con Níquel Raney es de 70 mL/min que comparado con 20 mL/min es muy superior.

No se tiene evidencia de que haya ocurrido la hidrogenación del sustrato hasta la forma tetrahidro y en realidad

ción del sustrato hasta la forma tetrahidro, y en realidad la cantidad de hidrógeno absorbido es del orden de magnitud de la cantidad molar de 2-etilantraquinona presente (Gráfica 5).

La facilidad de la separación de la solución del pentaciano cobaltato(II) de la mezcla de reacción es aparentemente más apropiada que la necesaria para eliminar el catalizador de Níquel, siempre que no se exponga al oxígeno del aire la mezcla de reacción. Aunque no se tiene equipo para hacer ésto a nivel de laboratorio, probablemente la separación puede llevarse a cabo en un proceso industrial.

C. Discusión acerca del método polarográfico para la evaluación de muestras (ver Anexo 5)

Las observaciones hechas al intentar aplicar el método polarográfico descrito pueden explicarse con el siguiente argumento. Al intentar realizar la oxidación de la antrahidroquinona, el catalizador de cobalto disuelto o en contacto con ella consume el oxígeno sin que se verifique la oxidación de interés del sustrato. Entonces, éste produce la acariencia fluorescente observada, y al obtener el polarograma de la muestra sólo se observa la onda asociada con la antraquinona que aún no había sido hidrogenada en la mezcla de reacción. Si se añade una cantidad controlada de aire a la solución hasta que desaparece la fluorescencia se oxida cuantitativamente a la antrahidroquinona y el análisis polarográfico propuesto puede hacerse satisfacto-

riamente. La observación de formación de fluorescencia a partir de la muestra polarográfica incolora se debió a la hidrogenación electrolítica en el electrodo goteador de mercurio. De acuerdo con este razonamiento, la presencia del cobalto o del cianuro no afecta las condiciones del análisis. Esto, sin embargo, debe demostrarse de forma adecuada.

VI. CONCLUSIONES

1. Considero que el ion complejo pentacianocobaltato (II) es apropiado, con ciertas limitaciones, para la hidrogenación de 2-etilantraquinona en las condiciones requeridas para la producción de peróxido de hidrógeno.
2. Por medio del equipo y el diseño experimental utilizados fue posible la hidrogenación del sustrato mencionado, aunque no se logró la separación apropiada del catalizador debido a la interferencia del oxígeno del aire.
3. La utilización de un método de agitación efectivo y reproducible es necesaria para la obtención de resultados confiables.
4. La cantidad molar de pentacianocobaltato(II) utilizado como catalizador se encuentra en el orden de 1.5 con respecto a la cantidad de 2-etilantraquinona.
5. Al aumentar la temperatura de reacción se aumenta la velocidad de absorción de hidrógeno hasta el límite impuesto por la transferencia del gas a la solución.
6. El uso del método polarográfico para la desificación simultánea de 2-etilantraquinona, peróxido de hidrógeno, e indirectamente 2-etilastrahidroquinona, es conveniente para obtener información acerca de la reacción.
7. La eliminación de oxígeno es de vital importancia, al utilizar el catalizador pentacianocobaltato(II).

Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page.

VII. RECOMENDACIONES

Puesto que en este trabajo se estudió únicamente la actividad catalítica del pentacianocobaltato(II) y la posibilidad de su empleo está también limitada por otras etapas del proceso de producción de peróxido de hidrógeno, es recomendable que se investiguen esos otros aspectos.

En relación a la hidrogenación, lo más apropiado es montar un proceso industrial a pequeña escala para evaluar de forma más completa la factibilidad de su uso. Para esto, se recomienda emplear equipo específico que facilite el manejo de los parámetros del sistema. Los aspectos a los que debe darse énfasis son la agitación eficiente y controlada y la exclusión del oxígeno. En un estudio del tipo requerido, probablemente pueda ensayarse la posibilidad de incrementar la presión de hidrógeno en el sistema, lo que parece tener ciertas ventajas pero que no puedo probar en este trabajo. LO mismo sucede con la optimización de las cantidades relativas de solución acuosa y orgánica.

Por último, se sugiere completar la estructuración del método colorimétrico de análisis, pues este provee un medio para la evaluación rápida y confiable de los componentes de interés en el proceso de producción de peróxido de hidrógeno por el método de la 2-etilantraquinona.

VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Riedl, H. J. y G. Pfleiderer. U. S. Patent 2,158,525
1939
2. Haller, J. F., et al. U. S. Patent 2,804,376
1957
3. Dawsey, L. H., et al. U. S. Patent 2,495,229
1950
4. Gonze, M, y E. Leblon. U. S. Patent 2,941,865
1960
5. Corey, A. E., et al. U. S. Patent 2,739,042
1956
6. Cosby, J. N., et al. U. S. Patent 2,902,347
1959
7. Farrel, J. K. U. S. Patent 2,995,424
1961
8. Sprauer, J. W. U. S. Patent 2,673,140
1954
9. Pfleiderer, G. y H. J. Riedl. U. S. Patent 2,369,912
1945
10. Darbee, L. R., et al. U. S. Patent 3,062,622
1962
11. Kopsch, U. U. S. Patent 2,693,998
1954
12. Umhoefer, R. R. U. S. Patent 2,756,243
1956
13. _____ U. S. Patent 2,720,532
1955
14. Sprauer, J. W., et al. U. S. Patent 2,739,875
1956
15. Konowski, H. y G. Fix. U. S. Patent 3,126,257.
1964
16. Greek, B. C&EN; November 12: 19.
1984

17. Enciclopedia de tecnología química. 1^o ed. en español.
1962 México, UTEHA.
18. Shumer, G. W. C., et al. ACS Monograph Series. New
1955 York, Reinhold.
19. Haggin, J. C&EN; March 12: 12.
1984
20. Berglin, T. y N. Schön. Ind. Eng. Chem. Process Des.
1983 Dev.; 22: 150-153.
21. Mills, G. A., et al. J. Phys. Chem.; 63 (3): 403-410.
1959
22. King, N. Kelso y M. E. Winfield. J. Amer. Chem. Soc.;
1958 80 (7): 2060-2065.
23. _____ y M. E. Winfield. J. Amer. Chem. Soc.;
1961 83: 3366-3373.
24. Gould, R. F. Advances in chemistry series # 37: Reac-
1963 tions of coordinated ligands and homogeneous
catalysis. Washington, D. C., ACS Applied
Publications.
25. Iguchi, M. J. Chem. Soc. Japan; 63:634.
1942
26. Kwiatek, J., et al. J. Amer. Chem. Soc.;
1962 84: 304-305.
27. Taqui Khan, M. M. y A. E. Martell. Homogeneous
1974 catalysis by metal complexes, v.1. New York,
Academic Press.
28. Parshall, G. W. Homogeneous catalysis. New York, John
1980 Wiley & Sons.
29. Halpern, J. y M. Pribanic. Inorg. Chem.;
1972 94: 8716.
30. Griffith, W. P. y G. Wilkinson. J. Chem. Soc. London;
1959 2757.
31. Banks R. G. S. y J. M. Pratt. J. Chem. Soc. A; 2757
1958

ANEXO 1

Conversión de la escala vertical del
reservorio a altura en la bureta

altura en la escala vertical (cm)	altura del líquido en la bureta	altura en la escala vertical (cm)	altura del líquido en la bureta	altura en la escala vertical (cm)	altura del líquido en la bureta
(±0.01) 20	4.23 (±0.1)	(±0.01) 44	26.20 (±0.1)	(±0.01) 68	47.15 (±0.1)
21	5.15	45	27.09	69	47.98
22	6.07	46	27.98	70	48.80
23	7.00	47	28.87	71	49.63
24	7.92	48	29.79	72	50.44
25	8.84	49	30.65	73	51.26
26	9.76	50	31.55	74	52.05
27	10.69	51	32.44	75	52.86
28	11.61	52	33.33	76	53.66
29	12.53	53	34.22	77	54.47
30	13.45	54	35.11	78	55.28
31	14.37	55	35.96	79	56.00
32	15.30	56	36.83	80	56.75
33	16.22	57	37.70	81	57.50
34	17.14	58	38.57	82	58.27
35	18.05	59	39.43	83	58.94
36	18.95	60	40.30	84	59.61
37	19.86	61	41.17	85	60.28
38	20.77	62	42.04	86	60.95
39	21.67	63	42.90	87	61.62
40	22.58	64	43.77	88	62.29
41	23.49	65	44.64		
42	24.39	66	45.51		
43	25.31	67	46.33		

Para la obtención de este cuadro, se determinó la altura del líquido en la bureta al colocar exactamente el reservorio al nivel indicado, con una incertidumbre de ± 1 en el último dígito leído debido al uso de una escala vernier. Aún cuando el reservorio puede colocarse en una altura conocida con exactitud, intervienen varios factores importantes

que afectan la reproducibilidad de la altura del líquido en la bureta. Durante las mediciones para obtener este cuadro se observó que la forma cónica del reservorio dificulta la observación sistemática del menisco. Otro problema es la evaporación de la solución pues causa errores que no se cancelan ni son sistemáticos. Se disminuyó la evaporación tapando las salidas al ambiente y como prevención al inicio de cada ensayo se revisó que la altura del líquido fuera la misma a dos niveles convenientes del reservorio. Por último, es adecuado mencionar que la viscosidad de la solución no parece haber influido pues el líquido se desliza rápidamente por la superficie de vidrio comparado con la velocidad de cambio de la altura cerca de las mediciones.

ANEXO 2

Resultados de las mediciones
de absorción de hidrógeno
(se usa el esquema del Cuadro 2)

Absorción de hidrógeno por soluciones de pentaciano-
cobaltato(II). Réplicas idénticas.

bureta 1

22.00	0:00.00	(6.07)	(0)
24.00	0:12.42	1.85	12
30.00	0:41.17	7.38	41
38.00	1:19.81	14.70	80
46.00	1:59.79	21.91	120
54.00	2:42.28	29.04	162
62.00	3:28.48	35.97	208
70.00	4:20.33	42.73	260
80.00	5:40.39	50.68	340
		<u>50.68</u>	<u>340</u>

bureta 2

23.81	7:16.07	(7.75)	(436.07)
28.00	8:15.89	3.86	60
32.00	9:38.28	7.55	142
35.00	11:13.89	10.30	238
37.00	13:24.82	12.11	369
		<u>62.79</u>	<u>709</u>

bureta 1

22.00	0:00.00	(6.07)	(0)
29.00	0:55.29	6.46	55
37.00	1:44.64	13.79	105
45.00	2:49.66	21.02	170
53.00	4:08.07	28.15	248
59.00	5:12.69	33.36	313
69.00	7:19.12	41.91	439
77.00	9:25.53	48.40	566
80.00	10:19.21	50.68	619
		<u>50.68</u>	<u>619</u>

bureta 2

24.34	12:11.28	(8.23)	(731.28)
26.00	12:54.53	1.53	43
28.00	13:57.18	3.38	106
32.00	17:15.30	7.07	304
34.00	aprox.21	8.91	530
		<u>59.59</u>	<u>1149</u>

bureta 1			
22.40	0:00.00	(6.44)	(0)
29.00	0:38.91	6.09	39
39.00	1:27.64	15.23	88
47.00	2:09.51	22.43	130
55.00	2:54.33	29.52	174
63.00	3:43.04	36.46	223
71.00	4:37.51	43.19	278
80.00	5:48.28	50.31	348
		<u>50.31</u>	<u>348</u>

bureta 2			
23.40	6:58.66	(7.37)	(418.66)
27.00	7:47.39	3.32	49
31.00	8:46.62	7.00	108
35.00	10:25.53	10.68	207
37.00	11:45.69	12.49	287
		<u>62.80</u>	<u>635</u>

bureta 1			
22.00	0:00.00	(6.07)	(0)
30.00	0:39.73	7.38	40
38.00	1:29.30	14.70	89
46.00	2:23.57	21.91	144
56.00	3:42.94	30.76	223
64.00	5:00.49	37.70	300
72.00	6:40.81	44.37	401
80.00	9:15.73	50.68	556
82.00	10:10.70	52.20	611
		<u>52.20</u>	<u>611</u>

bureta 2			
22.20	12:25.46	(6.26)	(745.46)
24.00	13:43.20	1.66	78
26.00	16:07.05	3.50	222
28.00	22:01.85	5.35	576
		<u>57.55</u>	<u>1187</u>

Hydrogenación de la solución de trabajo con pentacianocobaltato(II) como catalizador, hasta que la absorción de hidrógeno se detiene

2-etilAQ:catalizador = 1.4:1.0

bureta 1

22.34	0:00.00	(6.39)	(0)
32.00	0:52.06	8.91	52
40.00	2:26.02	16.19	146
48.00	4:13.91	23.37	254
56.00	6:19.09	30.44	376
64.00	8:41.74	37.38	522
72.00	11:31.33	44.05	691
80.00	14:20.51	<u>50.36</u>	<u>861</u>

bureta 2

22.46	16:34.11	(6.50)	(944.11)
24.00	17:08.38	1.42	84
34.00	21:01.09	10.64	317
42.00	24:22.34	17.89	518
50.00	27:43.72	25.05	720
58.00	31:06.69	32.07	923
66.00	34:38.23	39.01	1134
76.00	38:57.05	47.16	1393
80.00	40:35.62	50.25	1492
		<u>100.61</u>	<u>2352</u>

bureta 3

23.00	42:39.09	(7.00)	(2559.09)
26.00	43:59.55	2.76	80
34.00	48:04.91	10.14	326
46.00	54:48.66	20.98	730
52.00	58:16.81	26.33	938
62.00	64:02.19	35.04	1283
72.00	69:45.94	43.44	1627
80.00	74:13.05	49.75	1894
		<u>150.36</u>	<u>4246</u>

bureta 4

22.61	76:22.37	(6.64)	(4582.37)
24.00	77:06.77	1.28	44
28.00	79:41.22	4.97	199
38.00	86:31.58	14.13	609
46.00	92:17.33	21.34	955
54.00	98:12.82	28.47	1310
62.00	104:11.74	35.40	1669
70.00	110:18.60	42.16	2036
80.00	117:41.00	50.11	2479
		<u>200.47</u>	<u>6725</u>

bureta 5			
23.00	119.15.88	(7.00)	(7155.88)
24.00	119.59.83	0.92	44
32.00	127.02.07	8.30	466
40.00	134.45.82	15.58	930
48.00	142.52.35	22.76	1416
58.00	153.21.74	31.57	2046
68.00	164.04.69	40.15	2689
76.00	172.53.25	46.66	3217
80.10	117.03.71	49.83	3468
		<u>250.30</u>	<u>10192</u>

bureta 6			
22.70	179.45.04	(6.72)	(10785.04)
24.00	181.17.99	1.20	93
34.00	195.33.72	10.42	949
42.00	208.13.98	17.67	1709
52.00	226.59.28	26.61	2834
60.00	246.05.82	33.58	3981
66.00	268.17.47	38.78	5312
		<u>289.08</u>	<u>15505</u>

2-etilAQ:catalizador = 1.4:1.0

bureta 1			
22.00	0:11.50	(6.07)	(11.50)
26.00	1:07.08	3.69	67
34.00	2.29.36	11.07	149
46.00	4.40.19	21.91	280
52.00	5.50.25	27.26	350
68.00	8.58.44	41.08	538
76.00	10.57.19	47.59	657
80.00	12.00.67	<u>50.68</u>	<u>721</u>

bureta 2			
23.45	13.49.86	(7.41)	(829.86)
25.00	14.25.07	1.43	35
31.00	17.10.54	6.96	201
40.00	24.24.76	15.17	635
48.00	32.45.91	22.38	1136
58.00	42.38.93	31.16	1729
66.00	50.18.89	38.10	2188
74.00	57.10.03	44.64	2600
82.00	63.32.89	50.86	2983
		<u>101.54</u>	<u>3704</u>

bureta 3			
22.55	64:39.96	(6.58)	(3879.96)
24.00	65.36.58	1.34	57
30.00	71.03.30	6.87	383
38.00	78.58.56	14.19	859
46.00	86.32.41	21.40	1312
56.00	96.20.29	30.25	1900
64.00	103.57.93	37.19	2358
72.00	111.24.57	43.86	2805
83.08	120.40.42	52.41	3360
		<u>153.95</u>	<u>7064</u>

bureta 4			
23.90	122.57.00	(7.83)	(7377.00)
30.00	128.10.09	5.62	313
38.00	136.35.82	12.94	819
44.00	143.25.29	18.37	1228
52.00	152.06.46	25.50	1749
60.00	161.16.12	32.47	2299
68.00	170.04.83	39.32	2879
78.00	181.00.05	47.45	3483
80.00	183.09.50	48.92	3613
		<u>202.87</u>	<u>10677</u>

bureta 5			
22.40	185.00.28	(6.44)	(11100.28)
24.00	186.44.64	1.48	104
30.00	194.51.62	7.01	591
38.00	205.47.17	14.33	1247
46.00	217.26.87	21.54	1947
54.00	229.36.76	28.67	2676
62.00	242.27.30	35.60	3447
80.00	274.02.83	50.31	5342
86.00	284.11.89	54.51	5952
		<u>257.38</u>	<u>16628</u>

bureta 6			
23.00	287.23.10	(7.00)	(17243.10)
27.00	293.29.71	3.69	367
31.00	307.25.31	7.37	1202
37.70	330.47.68	13.50	2605
39.40	337.18	15.05	2995
41.00	347.13	16.49	3590
		<u>273.87</u>	<u>20218</u>

2-etilAQ: catalizador = 1.4:1.0

bureta 1 (25°C)			
23.55	0:00.00	(7.51)	(0)
31.00	1.38.98	6.86	99
41.00	3.09.71	15.98	190
51.00	4.43.14	24.93	283
69.00	7.49.94	40.47	470
79.00	9.49.10	48.49	589

bureta 2 (25°C)			
22.78	11.26.20	(6.80)	(686.20)
29.00	13.06.14	5.73	100
35.00	14.57.75	11.25	212
41.00	17.09.82	16.69	344
47.00	19.47.32	22.07	501
53.00	22.30.40	27.42	664
		<u>75.91</u>	<u>1253</u>

bureta 3 (40°C)			
21.16	51.34.92	(5.30)	(3094.92)
23.00	56.14.81	1.70	280
35.00	59.30.90	12.75	476
49.00	63.13.27	25.35	698

61.00	66.24.78	35.87	890
79.00	71.00.15	50.70	1165
		<u>126.61</u>	<u>2419</u>
bureta 4	(55°C)		
22.65	0:00.00	(6.67)	(0)
25.00	3.06.46	2.17	186
31.00	4.43.33	7.20	283
39.00	6.38.75	15.00	399
53.00	9.57.66	27.55	598
65.00	13.00.53	37.97	781
73.00	15.15.67	44.57	916
		<u>171.18</u>	<u>3334</u>
bureta 5	(55°C)		
28.09	18.58.62	(11.69)	(1138.62)
30.00	21.17.05	1.76	138
38.00	23.43.55	9.08	285
46.00	26.19.03	16.29	440
52.00	28.28.11	21.64	569
54.00	29.20.14	23.42	622
56.00	30.23.79	25.14	685
58.00	32.02.29	26.88	784
60.00	35.17.35	28.61	979
		<u>199.79</u>	<u>4313</u>

Hidrogenación de la solución de trabajo con Níquel Raney como catalizador.

bureta 1	<u>57.17</u>	<u>202</u>
bureta 2	<u>110.83</u>	<u>403</u>
bureta 3	<u>162.89</u>	<u>655</u>
bureta 4	<u>213.80</u>	<u>955</u>
bureta 5	<u>264.71</u>	<u>1274</u>
bureta 6	<u>315.76</u>	<u>1600</u>
bureta 7	<u>365.70</u>	<u>1965</u>

Hidrogenación de la solución de trabajo con pentacianocobaltato(II) como catalizador, variando la proporción molar de catalizador respecto de una cantidad fija de sustrato

2-etilAQ:catalizador = 2.5:1.0

bureta 1

23.20	1:16.00	(7.18)	(76)
52.00	10:30.82	26.15	555
62.00	25:48.65	34.86	1473
70.00	43:10.09	41.62	2514
80.00	62:02.67	<u>49.57</u>	<u>3647</u>

bureta 2

22.70	64:31.02	(6.72)	(3871.02)
24.00	67:23.00	1.20	172
26.00	71:18.21	3.04	407
28.00	75:37.17	4.89	666
30.00	80:05.65	6.73	935
32.10	84:34.53	8.67	1204
		<u>58.24</u>	<u>4851</u>

2-etilAQ:catalizador = 2.0:1.0

bureta 1

22.00	0:00.00	(6.07)	(0)
26.00	1:11.21	3.69	71
32.00	2:36.19	9.23	156
40.00	4:40.04	16.51	280
46.00	6:22.15	21.91	382
52.00	8:19.07	27.26	499
58.00	10:46.00	32.50	646
64.00	14:23.34	37.70	863
70.00	19:59.10	42.73	1199
76.00	26:42.21	47.59	1602
80.00	31:00.41	<u>50.68</u>	<u>1860</u>

2-etilAQ:catalizador = 1.4:1.0

bureta 1

22.00	0:00.00	(6.07)	(0)
29.00	1:47.01	6.46	107
38.00	3:47.21	14.70	227
52.00	7:09.99	27.26	430
64.00	10:12.92	37.70	613
78.00	13:43.56	<u>49.21</u>	<u>824</u>

bureta 2

22.00	16:26.98	(6.07)	(988.98)
24.00	17:13.16	1.85	46
38.00	21:08.39	14.70	281
50.00	24:37.80	25.48	491
68.00	29:58.79	41.08	812
80.00	33:27.59	50.68	1021
		<u>99.89</u>	<u>1844</u>

74

bureta 3

21.38	36:06.06	(5.50)	(2166.06)
24.00	37:04.88	2.42	59
28.00	38:21.57	6.11	136
38.00	41:32.48	15.27	326
50.00	45:32.23	26.05	566
58.00	48:14	33.07	728
70.00	52:20	43.30	974
80.00	55:39	51.25	1173
		<u>151.14</u>	<u>3017</u>

2-etilAQ:catalizador = 1.4:1.0

bureta 1

23.27	0:00.00	(7.25)	(0)
25.00	0:36.10	1.59	36
37.00	3:04.10	12.61	184
55.00	7:07.03	28.71	427
73.00	11:30.81	43.99	691
79.00	13:00.66	<u>48.75</u>	<u>781</u>

bureta 2

20.59	15:36.55	(4.77)	(936.55)
26.00	17:15.66	4.99	99
32.00	19:03.05	10.53	207
44.00	22:58.18	21.43	442
56.00	27:09.38	32.06	693
64.00	30:00.35	40.73	908
74.00	33:32.50	47.28	1076
80.00	35:33.44	51.98	1197
		<u>100.73</u>	<u>1978</u>

2-etilAQ:catalizador = 0.5:1.0

bureta 1

		<u>21.00</u>	<u>299</u>
--	--	--------------	------------

bureta 2

27.00	4:58.65	(10.69)	(298.65)
37.00	7:03.44	9.17	125
45.00	8:54	16.40	235
63.00	13:44.92	32.21	526
81.00	18:58.03	46.81	839
		<u>67.81</u>	<u>1138</u>

bureta 3

27.00	2:38.00	(10.69)	158
33.00	4:52.36	5.53	134
39.00	7:05.08	10.98	267
49.00	10:50.66	19.96	493
61.00	15:36.82	30.48	779
73.00	20:23.78	40.55	1066
81.00	23:27.03	46.81	1249
		<u>114.62</u>	<u>2387</u>

ANEXO 3

Especificaciones de la capacidad de medición de la bureta empleada.

1. Diámetro interno del tubo de vidrio (usando pie de rey) = 2.634 ± 0.002 cm (notar posibles errores operacionales)
2. Diámetro del tubo determinándolo por la medición del peso de una altura determinada de agua a temperatura conocida (medida con un termómetro de inmersión total introducido entre el agua)

Masa(g)	.25	Altura(cm)	.05	Temp.(°C)	.1	densidad*
197.50		35.85		22.6		0.99763
188.75		34.25		23.5		0.99742
201.25		36.55		22.5		0.99765
193.75		35.10		23.2		0.99749

* interpolaciones a partir de la densidad reportada para agua pura a 20 y 25°C

Se obtienen los siguientes valores para el radio del tubo, usando la fórmula

$$r = (Masa / \pi \text{ Altura densidad})^{1/2}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1.3258 \\ 1.3262 \\ 1.3254 \\ 1.3272 \end{array} \right\} \bar{X} = 1.326, s = 4.0 \times 10^{-4} \quad \text{donde se descartó el cuarto dato usando criterio Q}$$

Entonces, radio a reportar: $r = 1.326 \pm 0.001$ cm

3. Capacidad de medición de volumen de la bureta (notar que se usa el radio del tubo calculado en 2.)

$$\text{Volumen} = \pi (1.326 \pm 0.001)^2 (\Delta \text{Altura} \pm \sqrt{2} \cdot 0.1)$$

$$\Delta \text{Volumen} = \text{Volumen} \sqrt{2 \left(\frac{0.001}{1.326} \right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 0.1}{\Delta \text{Altura}} \right)^2}$$

existen dos casos: Δ Altura pequeño = 3cm
 Δ Altura grande = 50cm

En ambos casos, se obtiene prácticamente que $\Delta \text{Volumen} = 0.8 \text{ cm}^3$

ANEXO 4

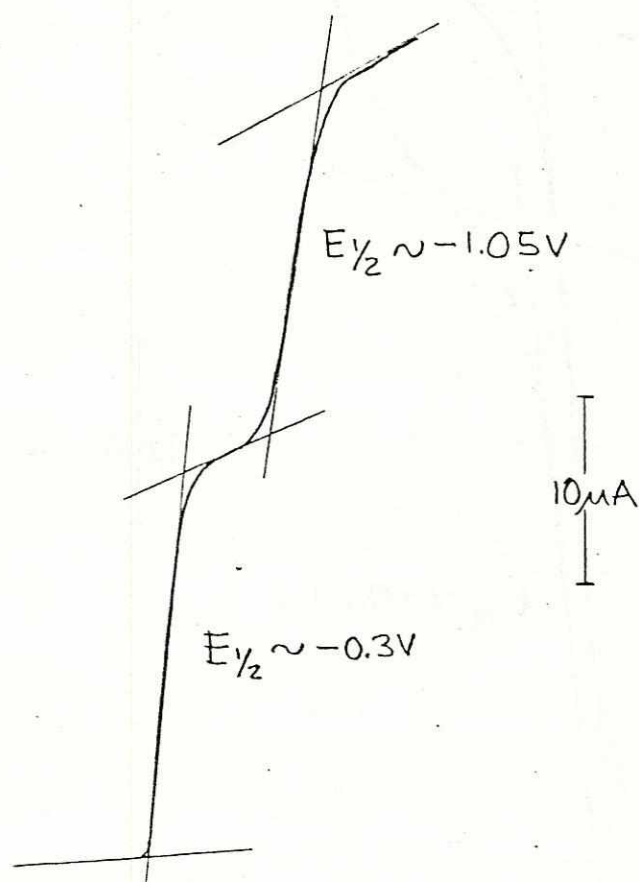
Costo de los reactivos de interés
(fuente: Merck de Guatemala,
junio 1985, libre de impuesto)

reactivo	cantidad	costo
Cianuro de potasio (96% pureza)	250 g 3.84 mol	Q. 80.89
Cloruro de cobalto hexahidratado (99% pureza mín.)	250 g 1.05 mol	Q. 403.65
Níquel Raney (suspensión acuosa, 88% Ni y 12% Al)	100 g	Q. 57.82

ANEXO 5

Análisis polarográfico

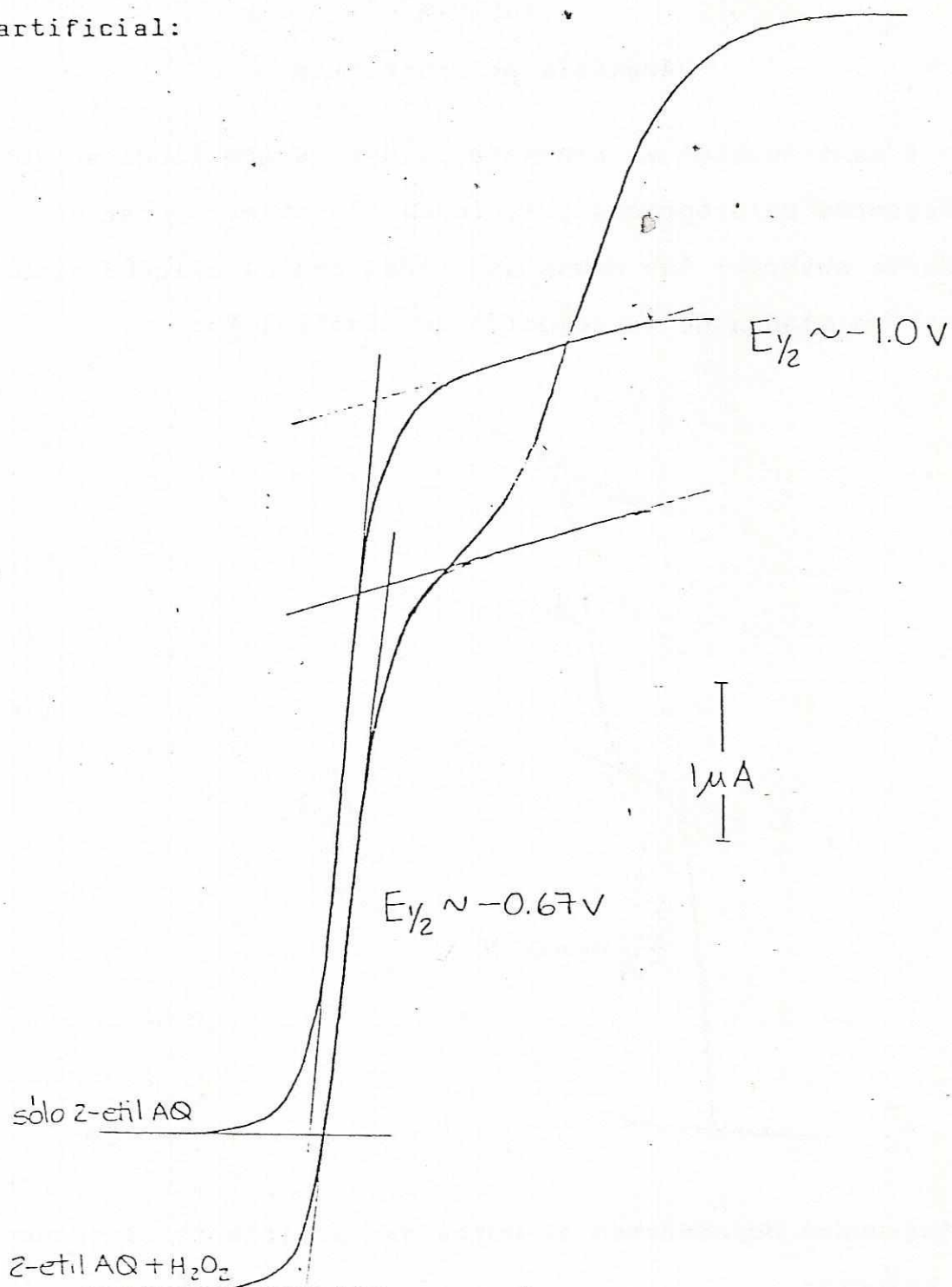
A continuación se presentan gráficas que ilustran los diferentes polarogramas obtenidos. En primer lugar es interesante observar las ondas asociadas con el oxígeno disuelto en un blanco de la solución de electrolito:



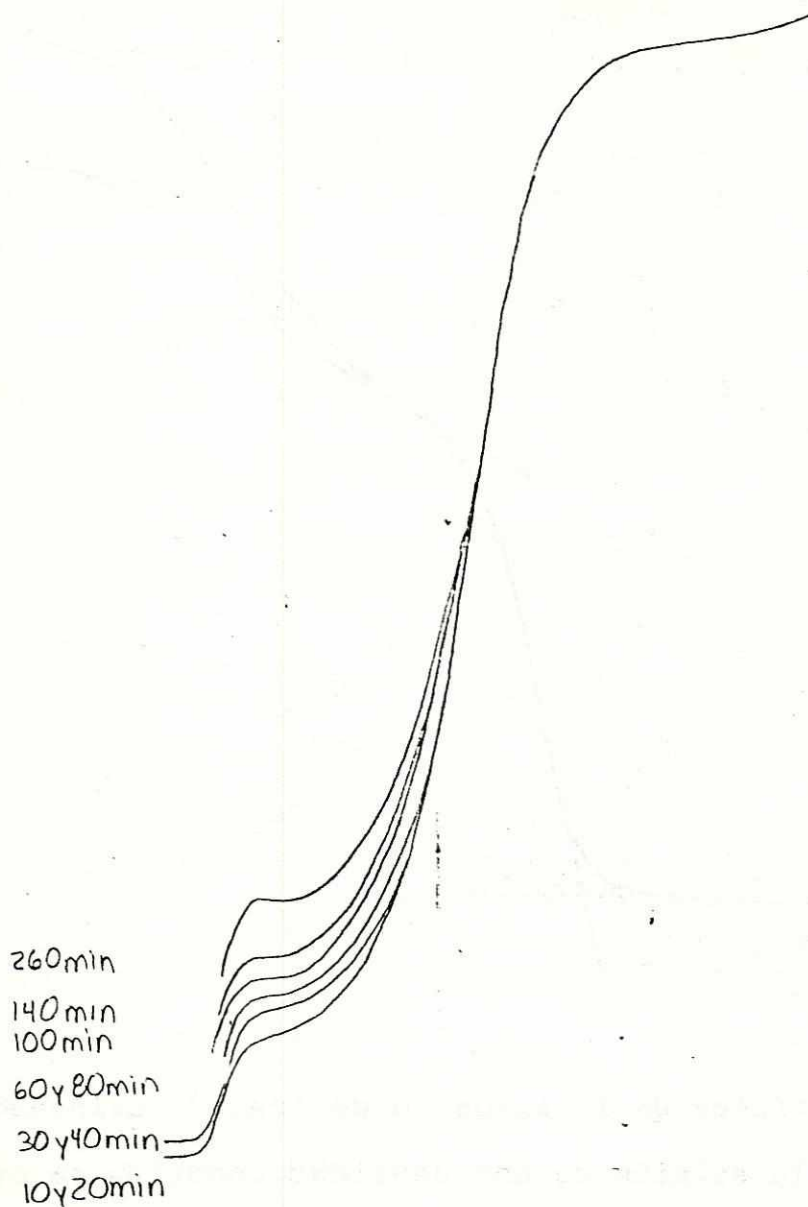
Estas ondas desaparecen al burbujear suficiente nitrógeno a la solución.

Las especies que interesa analizar son la 2-etilantraquina y el peróxido de hidrógeno. A continuación se muestra la superposición de las dos ondas asociadas en una muestra

artificial:



El peróxido de hidrógeno oxida lentamente al mercurio presente en la celda. Esto se ilustra con la siguiente secuencia de polarogramas obtenidos en función del tiempo:



Por último, la apariencia del polarograma obtenido para la solución de trabajo hidrogenada y oxigenada apropiadamente es la que se muestra a continuación. También se presenta el efecto de la adición de una cantidad conocida de peróxido de hidrógeno.

Debe anotarse que la variación del potencial se hace hasta $-1.5V$ porque a un potencial un poco mayor se reduce la acetofenona de la solución de reacción.



Polarograma típico de la solución de trabajo oxigenada, y del efecto de la adición de una cantidad conocida de peróxido de hidrógeno a la solución de análisis. Se observa que el método de adición de estandar es apropiado.

Vo. Bo. :

(f) Nicholas W. Irving
Dr. Nicholas Irving
Asesor

Tribunal:

(f) Sergio Aragón
Dr. Sergio Aragón

(f) Nicholas W. Irving
Dr. Nicholas Irving

(f) Elvira G. de Mejía
Ing. Elvira G. de Mejía

Fecha de aprobación: 22 de julio de 1985

