

P.- 19.643

25 7846

Aluminiumtrialkyle und
schwerfluchtige Metallalkyle

REHECHA I

19 OCT. 1960



25 7846

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 5 de Mayo de 1960, con el número 257.846

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PROF. DR. KARL ZIEGLER, de nacionalidad alemana,
residente en Kaiser Wilhelm Platz 1, Mulheim-Ruhr, Alemania,
por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION ELECTROLITICA DE DIALCOHI-
LOS DE MAGNESIO O TRIALCOHILOS DE ALUMINIO"

=====

En la patente española 223.365 y en las solicitudes de pa-
tente alemanas Z 6509 IVb/120 y Z 6510 IVb/120, se describen
procedimientos para la preparación electrolítica de metalalco-
hilos.

5

Mientras que en los procedimientos allí descritos se se-
para en general aluminio en el cátodo, las dos patentes última-
mente nombradas describen procedimientos en los cuales se sepa-
ra sodio en el cátodo, mientras que en el ánodo se forman los

257846



metalalcoholos deseados y pueden separarse del electrolito.

5 En la solicitud de patente alemana Z 6509 IVb/120, se emplea como electrolito un compuesto complejo de aluminicalcoxi o aluminioaroxi, o una mezcla de estos compuestos complejos con compuestos de fórmula general $MeAlR_4$. En la solicitud de patente alemana Z 6510 IVb/120 se realiza la electrolisis primeramente con un compuesto de fórmula general $MeAlR_4$. El producto de reacción resultante se transforma con un compuesto complejo de aluminicalcoxi o aluminioaroxi.

10 Ambos procedimientos muestran ciertos inconvenientes para la preparación de aluminotriálcoholo, y la preparación de magnesiodialcoholo no se consigue por el procedimiento allí descrito.

15 El invento se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de estos dos metalalcoholos, que ofrece frente al procedimiento antiguo notables simplificaciones y mayor economía.

20 El objeto del invento es un procedimiento para la preparación electrolítica de magnesiodialcoholo y aluminotriálcoholo que está caracterizado porque se electroliza sobre ánodos de magnesio o aluminio un compuesto complejo de fórmula general $MeAlR_4$, en la cual Me significa sodio o mezclas de sodio y potasio y R restos alcoholo, en especial con 2 a 6 átomos de carbono, manteniendo entonces el contenido del electrolito en aluminotriálcoholo libre en el cátodo por debajo de 3%. Simultáneamente se separa sodio en el cátodo según el invento. En especial se prefiere mantener el contenido del electrolito en aluminotriálcoholo libre en los alrededores del cátodo por debajo de 1%.

30 Como material cático son apropiados todos los mate-



190

257846

riales conductores de la corriente eléctrica no se alean en las condiciones de reacción con el sodio separado en el cátodo.

5

En el ánodo se forma en la electrolisis el metalalcoholo que se produce del metal anódico y aluminotriálcoholo libre como producto de descomposición del electrolito.

10

Para la realización del procedimiento del invento puede ser conveniente separar la región anódica de la región catódica por un diafragma. Este puede prepararse p. ej. de asbesto, lana de vidrio, lana de cuarzo, y en especial de productos celulósicos porosos p. ej. de papel de filtro. En las patentes antiguas indicadas se describen materiales empleables para diafragmas y células electrolíticas con dichos diafragmas.

15

Mediante dicho diafragma se impide la mezcla del aluminotriálcoholo no unido en forma compleja que se origina en el ánodo o del magnesiodialcoholo que se origina, con el líquido electrolítico en las proximidades del cátodo, y así no se perturba indeseablemente la separación de sodio ni la formación anódica de metalalcoholo.

20

En trabajos con ánodos de aluminio puede ser preferible realizar la electrolisis en vacío. Así, el aluminotriálcoholo formado en el ánodo destila del electrolito inmediatamente después de su formación. No obstante, es conveniente trabajar en el vacío más alto posible, y así se pueden emplear p. ej. presiones finales por debajo de 1 mm. Hg. El aluminotriálcoholo libre no tiene entonces ninguna posibilidad de llegar a la proximidad del cátodo, sino que abandona el electrolito antes de que llegue a la proximidad del cátodo. Otra posibilidad consiste en el empleo de agentes de extracción líquidos que no se mezclan con el electrolito. En esta forma operatoria del pro-

30

257846



cedimiento del invento, el electrolito se lava continuamente durante la electrolisis con el agente de extracci3n. Este extrae los compuestos organomet3licos que se originan en el an3do y los sustrae as3 a la indeseada reacci3n con el sodio separado en el c3todo. El l3quido de extracci3n, que se acumula p. ej. sobre el electrolito, puede ser retirado intermitente o continuamente de la c3lula electrol3tica y ser separado despu3s en agente de extracci3n y compuestos organomet3licos.

La realizaci3n del procedimiento del invento tiene lugar de modo extraordinariamente sencillo. Los compuestos metalalcoh3licos no unidos en forma compleja que se originan durante la electrolisis no se mezclan con el electrolito complejo. Se separan, por el contrario como fase l3quida m3s ligera sobre el electrolito y pueden ser retirados del dispositivo electrol3tico intermitente o continuamente. En el trabajo con 3nodos de magnesio, la mezcla de magnesi3dialcoholo y de aluminotri3coholo que se origina, que presenta en forma de un compuesto complejo l3bil, puede separarse f3cilmente, p. ej. por destilaci3n. As3 destila el aluminotri3coholo vol3til mientras que el magnesi3dialcoholo queda como residuo. Esta destilaci3n se realiza preferentemente en un ligero vacio. Empleando 3nodos de aluminio aparece 3nicamente aluminotri3coholo y precisamente por cada equivalente de aluminotri3coholo formado a partir del metal an3dico se forman simult3neamente tres equivalentes de aluminotri3coholo a partir de la descomposici3n del electrolito. En total aparecen, pues, 4 equivalentes de aluminotri3coholo.

Para la realizaci3n econ3mica del procedimiento del invento es preferible volver a transformar nuevamente en el compuesto complejo aluminotetra3coholo, estas porciones de alumi-



niotriialcoholo que se forman por descomposición del electro-
lito complejo. Esto puede lograrse convenientemente por el
procedimiento descrito en la patente alemana 917.006 por tra-
tamiento con hidrógeno y olefinas, junto con metal alcalino.
5 Para ello puede emplearse perfectamente el sodio separado en
el cátodo en la electrolisis.

De este modo se logra entonces realizar un procedi-
miento cíclico para la preparación de aluminotriialcoholo y
magnesiodialcoholo. Según el invento, se electroliza para
10 ello primeramente un compuesto complejo de la fórmula gene-
ral descrita $MeAlR_4$ y el contenido del electrolito en alumi-
niotriialcoholo no unido en forma compleja se mantiene bajo del
modo indicado en la proximidad del cátodo. Los compuestos or-
ganometálicos que se forman en el ánodo, que consisten en una
15 mezcla de magnesiodialcoholo y aluminotriialcoholo o sólo en
aluminotriialcoholo, se separan del electrolito y se separan
en aluminotriialcoholo que procede de la descomposición del
electrolito y en metalalcoholo formado a partir del metal anó-
dico. El aluminotriialcoholo que se forma por descomposición
20 del electrolito se transforma después nuevamente fuera de la
célula electrolítica junto con el sodio separado en el cátodo
por tratamiento con hidrógeno y la correspondiente olefina,
en el compuesto complejo de fórmula general $MeAlR_4$. Este se
añade a continuación intermitente o, mejor, continuamente a
25 la célula electrolítica. En esta forma operatoria son nece-
sarios continuamente como materias primas sólo el metal anó-
dico, hidrógeno y olefina. Las sustancias auxiliares emplea-
das además en la electrolisis se hacen circular en ciclo y,
aparte de las pérdidas inevitables, no precisan ser introdu-
30 cidos en el procedimiento de forma continuamente renovada,



257846¹⁹

sino sólo una vez al principio.

Como el sodio funde a 97° y es conveniente la separación de sodio líquido, son preferibles, según el invento, temperaturas por encima de unos 100°. Es especialmente preferible la zona de temperatura desde unos 100° hasta unos 140° .

El procedimiento puede realizarse con tensiones relativamente bajas. Son apropiadas por ejemplo tensiones en la zona desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 5 voltios, especialmente de 1,5 a 3 voltios. Para la explotación económica del procedimiento es preferible trabajar con densidades de corriente altas, y son especialmente preferibles las densidades hasta de 80 A/dm². Pero pueden emplearse también densidades de corriente superiores. Además, es preferibles trabajar con densidades de corriente por lo menos de unos 2 a unos 5 A/dm². Es especialmente apropiada una zona de unos 30 a unos 50 A/dm².

De los compuestos complejos indicados de fórmula general $MeAlR_4$, los compuestos potásicos conducen la corriente mejor que los compuestos sódicos. Por tanto es especialmente preferible emplear como electrolitos mezclas de compuestos, complejos sódicos y potásicos. De estos se separa en el cátodo continuamente sodio hasta un contenido de alrededor del 80% de potasio, de modo que además es preferible no utilizar en estas mezclas más de alrededor de 80% de potasio en peso. La figura adjunta muestra un dispositivo en el que se puede realizar el procedimiento del invento. La célula electrolítica aquí mostrada contiene la abertura 1 por la cual puede ser introducido el electrolito, de preferencia en estado fundido. Por la abertura 2, puede ser introducido p.e. en forma de bolitas o como granulado, el metal cuyos metalalcoholos hay que preparar. Durante la electrolisis en el cátodo de forma cilíndrica (8) p. ej. de

257846



5 cobre, en el centro del recipiente de electrolisis, se separa el sodio en una fina capa, fluye hacia abajo y puede ser extraído allí de la célula electrolítica por la abertura 3. La región catódica está separada de la región anódica por un cilindro perforado de material aislante (7) y por un diafragma colocado sobre él. Este puede consistir p. ej. en papel de filtro endurecido o en un fino tejido filtrante de paño o de vidrio. Fuera se encuentra la región anódica, que está rellena con las bolitas metálicas 11 y que puede ser alimentada continuamente con nuevo metal en consonancia con la cantidad de metal disuelto por electrolisis. Esta región anódica posee dos aberturas de extracción (4 y 6) El metalalcohilo formado durante la electrolisis (aluminotrialecohilo o mezcla de aluminotrialecohilo y magnesiodialcohilo) sube por la cámara anódica y puede sacarse por la abertura 6. En el interior del cilindro perforado 7, se encuentra el líquido catódico, que puede sacarse del aparato p. ej. por el rebosadero 5. El cilindro catódico (8) puede estar relleno en su interior con un líquido de calefacción o de refrigeración, cuya temperatura se regula por el elemento de calefacción 9. Así es posible regular del modo deseado la temperatura del líquido catódico, mientras que la temperatura del líquido anódico, puede ajustarse mediante el elemento de calefacción (10), aquí diseñado como calefacción por circulación de líquido.

25

Ejemplo 1

Se introduce en un aparato de electrolisis según el dibujo adjunto aluminotetraletilo sódico, lo mejor en estado fundido. El cátodo es un cilindro de cobre, y a una distancia de 1 cm. se encuentra un cilindro perforado de porcelana o de plástico, p. ej. de bakelita reforzada por tejido. Alrededor

30

257846



del cilindro se extiende un diafragma de papel de filtro endurecido o de un tejido fino filtrante de paño o de vidrio. Detrás del diafragma se encuentra la cámara anódica, que está rellena con granalla de aluminio y que puede ser alimentada
5 continuamente con aluminio granulado en consonancia con el aluminio disuelto por la electrolisis. La calefacción del electrolito o la eliminación del calor originado por la corriente durante la electrolisis se logra bombeando un líquido a temperatura de 140° C. al interior del cilindro catódico cerrado.
10 La intensidad de corriente se ajusta a 15 A con una tensión entre bornes de 3 voltios. Esto corresponde, con las dimensiones del aparato indicadas, a una densidad de corriente anódica de 4 A/dm² y a una densidad de corriente catódica de 10 A/dm². El sodio formado en el cátodo fluye en una fina película
15 por la superficie del cátodo a la cámara catódica inferior, de donde se extrae fundido de vez en cuando.

El aluminotrietilo formado en el ánodo es poco soluble en el electrolito y sube en gotas a la superficie del electrolito y forma allí en la cámara anódica una segunda fase líquida, que se saca de vez en cuando. El aflujo de $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$
20 a la cámara catódica ha de regularse de modo que el nivel del líquido en la cámara catódica esté 4 a 5 cm. más alto que en la cámara anódica.

El rendimiento en aluminotrietilo recién formado asciende a 1,4 g. (99% del teórico) por amperio x hora.
25

En total se separan en la cámara anódica 5,7 g de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ por amperio x hora, 3/4 de la cantidad procede del electrolito y se transforma de nuevo en aluminotetraetilo sódico por reacción con NaH y etileno a 180° C y 10 atm de presión de etileno.
30



257846

19 06

Ejemplo 2

El aluminotetrapropilo sódico obtenido según la patente alemana 917.006, ejemplo 4, se introduce en un aparato de electrolisis según el dibujo adjunto, lo mejor en estado fundido. Es conveniente que durante la electrolisis la temperatura del electrolito sea unos 100° C. La intensidad de corriente se ajusta a 15 amperios con una tensión entre bornes de 8 voltios lo que corresponde a una densidad de corriente anódica de 4 A/dm² y a una densidad de corriente catódica de 10 A/dm². El sodio formado en el cátodo fluye en una fina película en la superficie del cátodo a la cámara catódica inferior, de donde se saca fundido de vez en cuando. El flujo de salida de la cámara anódica se ajusta de modo que salga una mezcla de reacción aproximadamente con 20% de aluminotripropilo, siendo este el caso cuando se sacan en total de la cámara anódica unos 550 c. c. de líquido por hora. El aflujo de aluminotetrapropilo sódico fundido a la cámara catódica debe regularse de modo que el nivel del líquido en la cámara catódica esté 4 a 5 cm. más alto que en la cámara anódica.

El aluminotripropilo se separa del aluminotetrapropilo sódico en un evaporador de capa fina (a 100° y 1 torr). 1/4 del destilado obtenido es aluminotripropilo recién formado y se retira del ciclo. Los 3/4 restantes de la cantidad obtenida se transforman, de acuerdo con la patente 917.006, con hidruro sódico y propileno, en aluminotetrapropilo sódico y se devuelve de nuevo al ciclo. Se obtienen 1,8 g (= 94% de la teoría) de aluminotripropilo recién formado por amperio-hora.

Ejemplo 3

Se procede análogamente al ejemplo 2, pero se emplea aluminotetrabutilo sódico como electrolito y se saca de la cámara anódica por hora una mezcla de 30% de aluminotributilo y

257846



de aluminotetrabutilo sódico, y puede obtenerse aluminotri-
butilo puro (p. eb. 100° C) tras el correspondiente
tratamiento. $0,5$ torr

Ejemplo 4

5 Se procede como se describió en el ejemplo 1 y se elec-
troliza $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ en el aparato allí representado, pero esta
vez empleando granalla de magnesio como material anódico. La
temperatura de electrolisis es de 120° C. La intensidad de co-
rriente se ajusta a 15 amperios con una tensión entre bornes de
10 4 voltios. El compuesto formado en el ánodo, de composición Mg
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, se disuelve sólo poco en aluminotetral-
cohilo sódico, aproximadamente 10%, sube en gotas a la superfi-
cie y forma allí una segunda fase líquida, que puede sacarse de
vez en cuando. El compuesto obtenido, $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, se
15 calienta en alto vacío a 100° C. Así destila el aluminotri-
cohilo completamente. El residuo es magnesiodietilo puro.

Rendimiento en $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. 39 g por 26,8 amperios-hora,
esto es, 95% de la teoría.

Ejemplo 5

20 En este ejemplo se emplea una célula electrolítica que
consiste simplemente en una caldera de acero resistente al va-
cío, en cuyo centro está colocado un cátodo de lámina de cobre
y a ambos lados, aproximadamente a 1 ó 2 cm. de distancia de él
están colocados los ánodos de fuertes planchas de aluminio.
25 Los ánodos se realizan aislados. El cátodo está unido por un
conductor metálico a la camisa de acero del recipiente.

El cátodo es, por otra parte suficientemente largo para
encontrarse por debajo del fondo de la caldera; por el contra-
rio, entre la caldera y el extremo inferior del ánodo hay un
30 espacio libre de unos 20 cm. Se llena la caldera, bajo atmósfe-



257846

ra de nitrógeno, con un electrolito que consta de 80% de alu-
miniotetraetilo potásico y 20% de aluminotetraetilo sódico.
La caldera está unida a través de un refrigerante descendente
con un recipiente enfriado y una bomba de vacío. Se calienta
5 la caldera a 130 a 140° C y se hace el vacío en lo posible por
debajo de 0,1 torr. Después se conecta la corriente y a tra-
vés de una conducción especial dispuesta en la caldera se ha-
ce fluir aluminotetraetilo sódico fundido en una cantidad
equivalente a la cantidad de corriente. Se regula la corrien-
10 te a una densidad de corriente de 10 a 30 amperios/dm² y se
hacen fluir 166 g de aluminotetraetilo sódico por cada 26,8
amperios x hora.

El aluminotrietilo formado en el ánodo destila conti-
nuamente y precisamente por cada 26,8 amperios x hora 150 g de
15 los cuales 38 g son recién formados (= 100% de la teoría). Con
esta disposición el electrolito que contiene potasio y sodio
complejos permanece prácticamente inalterado en la caldera y
solamente se descompone el aluminotetraetilo sódico que lle-
ga. El sodio fundido se acumula en la cantidad justa, es de-
20 cir, 23 g por 26,8 amperios x hora, en el fondo de la caldera.
Se puede mantener la electrolisis hasta que el sodio esté tan
alto en la caldera que pueda conducir a cortocircuito con los
ánodos de aluminio. Naturalmente, también se puede dejar sa-
lir del aparato el sodio líquido después de interrumpir momen-
25 táneamente el vacío y de cortar la corriente. 1/4 de la canti-
dad destilada se deja aparte como aluminotrietilo recién ob-
tenido. La cantidad restante se transforma con NaH y etileno
como se describió en el ejemplo 1, en aluminotetraetilo sódico,
el cual puede introducirse nuevamente en la electrolisis.

30 Hay que notar aún que, como consecuencia de la sensibi-



257846

lidad de los electrolitos y de los productos de reacción frente al aire y al agua, todas las operaciones deben ser realizadas en ausencia de humedad en atmósfera inerte, p. ej. en atmósfera de nitrógeno o de argón.

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania el 6 de Mayo de 1959, bajo el número E 7316 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51, del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- N O T A -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTI años, son los siguientes:

20 1º.- Un procedimiento para la obtención electrolítica de dialcoholes de magnesio o trialcoholes de aluminio, caracterizado porque un compuesto complejo de la fórmula general $MeAlR_4$, en la cual Me significa sodio o mezclas de sodio y potasio y R significa restos alcohólicos con, especialmente, 2 a 6 átomos de carbono, se electroliza en ánodos de magnesio o aluminio y cátodos de un metal que no sufre aleación con el sodio, manteniéndose el contenido del electrolito en trialcoholo de aluminio libre junto al cátodo por debajo de 3% y separándose sodio en el cátodo.

25

2º.- Un procedimiento según el punto 1, caracterizado porque el contenido del electrolito en trialcoholo de aluminio libre en los alrededores del cátodo se mantiene por debajo de 1%.

30

3º.- Un procedimiento según los puntos 1º y 2º, caracte-

257846



rizado porque el recinto anódico está separado del recinto catódico por un diafragma.

4º.- Un procedimiento según los puntos 1º y 2º, caracterizado porque en la obtención de alcoholos de aluminio la
5 electrolisis se realiza en vacío, especialmente a presiones inferiores a 1 mm. de Hg.

5º.- Un procedimiento según los puntos 1º y 2º, caracterizado porque, durante la electrolisis, el electrolito es extraído constantemente con un hidrocarburo saturado no miscible
10 con el electrolito, especialmente con hidrocarburos alifáticos o hidroaromáticos.

6º.- Un procedimiento según los puntos 1º a 5º, caracterizado porque en la obtención de alcoholos de magnesio, la mezcla que se origina anódicamente de dialcoholo de magnesio y
15 trialcoholo de aluminio es separada del líquido electrolítico y, preferentemente por destilación del trialcoholo de aluminio volátil, en el vacío, es descompuesta en sus constituyentes.

7º.- Un procedimiento según los puntos 1º a 6º, caracterizado porque los componentes de trialcoholo de aluminio que
20 resultan durante la electrolisis anódicamente como productos de descomposición del electrolito y que contienen aluminio, se transforman fuera de la celda de electrolisis junto con sodio por tratamiento con hidrógeno y olefinas en los compuestos de la fórmula general $MeAlR_4$.

8º.- Un procedimiento cíclico según los puntos 1º a 7º, caracterizado porque un compuesto complejo de la fórmula general $MeAlR_4$ en la que Me y R tienen la significación antes indicada, se electroliza con ánodos de aluminio o de magnesio, se separan los compuestos organometálicos, formados anódicamente,
25 desde el electrolito y de ellos se separan a su vez los alcoholos
30

257846

19 OCT.



los de aluminio que se originan por descomposición del electro-
lito, a continuación estos alcoholes de aluminio, junto con el
sodio separado catódicamente se transforman por tratamiento
con hidrógeno y la olefina correspondiente en el compuesto de
5 la fórmula general $MeAlR_4$ y éste se devuelve entonces a la elec-
trolisis.

9º.- Un procedimiento según los puntos 1º a 8º, caracte-
rizado porque se trabaja a temperaturas en la zona de 100 a 140º
C, tensiones de unos 0,5 a unos 5 voltios y densidades de co-
10 rriente superiores hasta unos 80 amperios/dm².

10º.- Un procedimiento según los puntos 1º a 9º, caracte-
rizado porque como electrolito se emplea un compuesto comple-
jo de la fórmula general $MeAlR_4$, en la que Me es una mezcla de
sodio y potasio con un contenido de potasio de hasta 80%.

15 11º.- Un procedimiento para la obtención electroquí-
mica de dialcoholes de magnesio o trialcoholes de aluminio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que
se han especificado.

20 Esta Memoria consta de catorce hojas, escritas a máqui-
na por una sola cara.

Madrid, 19 OCT. 1960

F.A.

[Handwritten signature]

