

P.- 19.875

H 6324 0/15.265  
Cas 70 JRB/PC



259645

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 14 de Julio de 1960, con el núm. 259.645.

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de HOULLERES DU BASSIN DU NORD ET DU PAS-DE-CA  
LAIS y COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidades fran  
cesas, establecidas en 16, Place St. Amé, Douai (Nord) -  
la 1ª y la 2ª en 69, rue de Varenne, París, ambas en --  
Francia, por:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AMIDUROS DE META-  
LES ALCALINOS"

Entre los amiduros alcalinos, los de potasio, de --  
rubidio y de cesio son solubles en proporciones importan  
tes en el amoniaco líquido. Se utilizan tales soluciones  
amoniacales de amiduros alcalinos para efectuar un cier  
to número de reacciones químicas de interés industrial, --  
tales como, por ejemplo, ciertas polimerizaciones del ti  
po aniónico, o incluso el cambio isotópico hidrógeno/deu  
terio etc.

El almacenamiento de tales amiduros en estado seco  
presenta un grave peligro, a causa de la facilidad con --



250045

la cual se combinan con numerosos reactivos, incluido el oxígeno, que los oxidan en parte a nitrito. La mezcla de óxido, de peróxido, de nitrito y de amiduro constituye una mezcla explosiva.

5           Es posible preparar esta solución amoniacal de amiduro por disolución del metal alcalino correspondiente en el amoníaco líquido, solución que, después de un tiempo más o menos largo, se transforma en amiduro correspondiente, con desprendimiento de hidrógeno.

10           Tal procedimiento es difícil, peligroso y costoso. En efecto, es preciso transportar y manipular metales alcalinos extremadamente inestables en presencia de trazas de  $CO_2$ , de oxígeno o de humedad. El carácter cáustico de estos productos es además la causa de numerosos accidentes de trabajo.

15           Se sabe por lo demás que la obtención de metales alcalinos puros (potasio, cesio, rubidio) por electrolisis de sales fundidas, se efectúa difícilmente, de modo que estos metales son de un precio relativamente elevado. La operación es igualmente peligrosa.

20           Sería, por consiguiente, económica y técnicamente de un elevado interés, para la preparación y la utilización de tales soluciones, evitar la sucesión costosa y peligrosa de tales manipulaciones.

25           Se ha considerado en varias ocasiones obtener tales soluciones directamente por electrolisis de sales de metales alcalinos en el amoníaco mismo en el cual debían ser ulteriormente utilizadas. Con este objeto se utilizan sales que son a su vez solubles en una proporción importante en el amoníaco líquido.

30

259045



5 En efecto, se sabe que los bromuros, los cianuros, los carbonatos y, en una cierta medida, los cloruros de potasio, de rubidio y de cesio, son solubles en el amoníaco líquido al cual confieren una conductividad suficiente para efectuar una electrolisis.

10 Se ha propuesto igualmente la utilización de nitratos o de nitritos de estos metales con este objeto, pero como se ha dicho más arriba, la mezcla de nitrito y de amiduro de metales alcalinos produce una mezcla explosiva muy peligrosa.

15 Este modo de preparación de amiduros por electrolisis, que evita una fase intermedia de secado o de aislamiento de los amiduros y que hubiera sido por consiguiente sumamente deseable, no ha sido puesto a punto nunca finalmente en el plano industrial, a causa de las dificultades casi insuperables debidas a la presencia de soluciones de metales alcalinos en el amoníaco líquido. Es  
20 tas soluciones muy particulares, constituyen una forma de solución desconocida en fase acuosa: el catión metálico tiene, como anión, al electron mismo. La movilidad de tales electrones es extremadamente elevada, tienen tendencia a difundirse rápidamente entre los electrodos y a provocar cortocircuitos que son la fuente de un consumo anormal de corriente sin ninguna producción equivalente  
25 de sustancia.

30 Se han propuesto dos métodos para evitar estos tipos de reacciones: el primero consiste en barrer muy rápidamente los electrodos para eliminar las soluciones metal-amoniacales fuera del compartimento catódico de la célula de electrolisis. Es evidente que en estos casos -

259645



una parte muy grande de los electrolitos iniciales no es transformada en amidosos e impurificará la solución amoniaca final. Las soluciones así impurificadas no convienen para numerosas catálisis en las cuales se emplean, - con éxito, soluciones de amidosos alcalinos en el amoníaco líquido.

Otro método para evitar estos cortocircuitos debidos a la difusión de electrones, es proceder a electrolisis extremadamente lentas o incluso a electrolisis interrumpidas frecuentemente para permitir así a las soluciones metal-alcalinas transformarse en amidosos antes de la continuación de la electrolisis. Es evidente que tales procedimientos tienen una producción extremadamente baja.

El objeto del presente invento es un procedimiento que permite efectuar electrolisis de metales alcalinos solubles en el amoníaco para su transformación en soluciones de amidosos solubles a la vez utilizando de una manera ininterrumpida grandes densidades de corriente superiores a 0,10 amp./cm<sup>2</sup>. y evitando impurificar estas soluciones con concentraciones anormalmente elevadas de electrolitos iniciales.

Se ha descubierto que es necesario, con este objeto, efectuar la electrolisis a temperaturas superiores al punto de ebullición del amoníaco.

En este caso, la transformación de las soluciones metal-alcalinas en amidosos progresa a una velocidad superior a la velocidad de difusión del electron, de modo que los cortocircuitos son evitados y que es posible obtener un ritmo de conversión relativamente importante -

259645



del electrolito inicial, efectuando la electrolisis por un procedimiento en "discontinuo" o por lo menos, en el caso de un procedimiento continuo, dejando la solución - largo tiempo en el electrolizador.

5 Las temperaturas de estas electrolisis son de preferencia del orden de 10 a 30 grados C. Están limitadas hacia abajo por la disminución de la velocidad de conversión en amidosos que no compensa ya la velocidad de difusión de los electrones; están limitadas hacia arriba por la solubilidad de las sales de los metales alcalinos en el amoníaco líquido, que tiene frecuentemente un coeficiente de temperatura negativo.

10

La presión es como mínimo la del  $\text{NH}_3$  líquido a + 20 grados C., y la máxima posible.

15

De una manera general, es poco ventajoso utilizar soluciones de sales de metal alcalino de concentración inferior a 100 g/l.

20

La instalación consiste en un dispositivo de electrolisis, un ejemplo de realización del cual se ilustra en el dibujo anejo que es una vista perspectiva cortada por un plano vertical axial de una célula de electrolisis según el invento. En este dibujo, se ha representado en 1 la célula de electrolisis propiamente dicha, constituida por un cilindro metálico de paredes internas aisladas, de eje horizontal  $\text{XX}'$ , separada por una diafragma 2 de tela de amianto enrollada sobre sí misma, en dos compartimentos  $V_1$  y  $V_2$ . Estos compartimentos comunican con cilindros 3 y 4, respectivamente, cuyos ejes  $\text{YY}'$  y  $\text{ZZ}'$  son perpendiculares a  $\text{XX}'$  y de volumen ligeramente superior a  $V_1$  y  $V_2$ . El ánodo 5 está constituido por un disco

25

30



de carbono y el cátodo 6 por un disco de hierro.

El conjunto puede girar alrededor de un eje horizontal AA' situado en el plano de YY' y ZZ', lo que permite por giro aislar rápidamente en los cilindros 3 y 4 las soluciones contenidas en los compartimentos V<sub>1</sub> y V<sub>2</sub>.

Los ejemplos comparativos que siguen han sido realizados en una instalación de este tipo.

Los dos primeros ejemplos están dados a título de comparación, para ilustrar los resultados obtenidos a baja temperatura, ya sea con una corriente ininterrumpida, ya sea con una corriente de la misma densidad, pero intermitente.

El ejemplo 3 ilustra el procedimiento según el invento, mientras que el ejemplo 4 ilustra comparativamente el procedimiento según el invento, llevado a cabo sobre una solución a baja concentración.

La comparación de todos estos ejemplos demuestra el rendimiento notablemente elevado obtenido según el invento, sin que la solución se contamine con cantidades excesivas de electrolito.

#### EJEMPLO 1:

La electrolisis se efectúa a - 58 grados C. La presión es del orden de 0,25 atm., es igual a la tensión de vapor de amoníaco a -58 grados C. al comienzo de la electrolisis, y aumenta ligeramente a consecuencia de desprendimiento gaseoso en el curso de ésta.

El electrolito es una solución de bromuro de potasio en el amoníaco a una concentración de 100 g/litro.

La densidad de corriente es de 0,15 amp./cm<sup>2</sup>. La diferencia de potencial aplicada a los electrodos es de



33 voltios. Después de dos horas de electrolisis ininte-  
rrumpida, el rendimiento global en corriente es de 10 %,  
el contenido final en bromuro de potasio en el comparti-  
mento catódico es de 88 g/l. El rendimiento global no es  
mejorado por una elevación de presión obtenida por la --  
presencia de una atmósfera de gas inerte, por ejemplo ni  
trógeno.

5

**EJEMPLO 2:**

La electrolisis es efectuada a -58 grados C. La -  
presión es del orden de 0,25 Atm., es igual a la tensión  
de vapor de amoniaco a -58 grados C al comienzo de la --  
electrolisis, y aumenta ligeramente a consecuencia de --  
desprendimiento gaseoso en el curso de ésta.

10

El electrolito es una solución de bromuro de pota-  
sio en el amoniaco a una concentración de 100 g/l.

15

La densidad de corriente media es de 0,15 Amp./cm<sup>2</sup>.  
La diferencia de potencial aplicada a los electrodos es  
de 33 voltios.

Después de 2 horas de electrolisis, realizada por  
períodos de 15 mn, separados con interrupción de 10 mn -  
(inversión del aparato anteriormente descrito, alrededor  
de XX'), el rendimiento global en corriente es del orden  
de 20 %, y el contenido final en bromuro de potasio en -  
el compartimento catódico es de 77 g/l.

20

**EJEMPLO 3:**

La electrolisis es efectuada a + 15 grados C. La -  
presión es del orden de 7 kg/cm<sup>2</sup>, es igual a la tensión  
de vapor de amoniaco a + 15 grados C al comienzo de la -  
electrolisis; crece ligeramente a consecuencia del des--  
prendimiento gaseoso en el curso de ésta.

25

30



25 2045  
El electrolito es una solución de bromuro de potasio en el amoníaco a una concentración de 100 g/litro.

5 La densidad de corriente es de 0,15 Amp/cm<sup>2</sup>. La diferencia de potencial aplicada a los electrodos es de 27 voltios.

Después de dos horas de electrolisis ininterrumpida, el rendimiento global en corriente es de 70 %, y el contenido final en bromuro de potasio en el compartimento catódico es de 21 g/l.

10 EJEMPLO 4:

15 La electrolisis se efectúa a + 20 grados C. La presión es del orden de 8 kg/cm<sup>2</sup>, es igual a la tensión de vapor de amoníaco a + 20 grados, al comienzo de la electrolisis; aumenta ligeramente a consecuencia del desprendimiento gaseoso en el curso de ésta.

El electrolito es una solución de bromuro de potasio en el amoníaco a una concentración de 50 g/l.

20 La densidad de corriente media es de 0,15 Amp/cm<sup>2</sup>. La diferencia de potencial aplicada a los electrodos es de 31 voltios.

Después de dos horas de electrolisis ininterrumpida, el rendimiento global en corriente es de 55 %, y el contenido final en bromuro de potasio en el compartimento catódico es de 12 g/l.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, el 22 de Julio de 1959, bajo el número PV 800.744, se acoge a los beneficios del artículo 51 — del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



N O T A

259645

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

10 1º.- Procedimiento para la preparación de amidos de metales alcalinos por electrolisis de soluciones de metales alcalinos en el amoníaco líquido, caracterizado porque se efectúa la electrolisis en recipiente cerrado a una temperatura superior al punto de ebullición del amoníaco líquido, y de preferencia a 10-30º C, a la presión autógena del amoníaco.

15 2º.- Procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque la concentración de la solución es de por lo menos 100 g/l de metal en el amoníaco líquido.

20 3º.- Procedimiento según los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la densidad de la corriente es superior a 0,10 AMP/cm<sup>2</sup> y de preferencia a 0,15 AMP/cm<sup>2</sup>.

25 4º.- Procedimiento para la preparación de amidos de metales alcalinos.

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máqui

G.D.S.

*Alberto de Echeverría*

Madrid,

ne por una sola carta.

13 SEP 1960

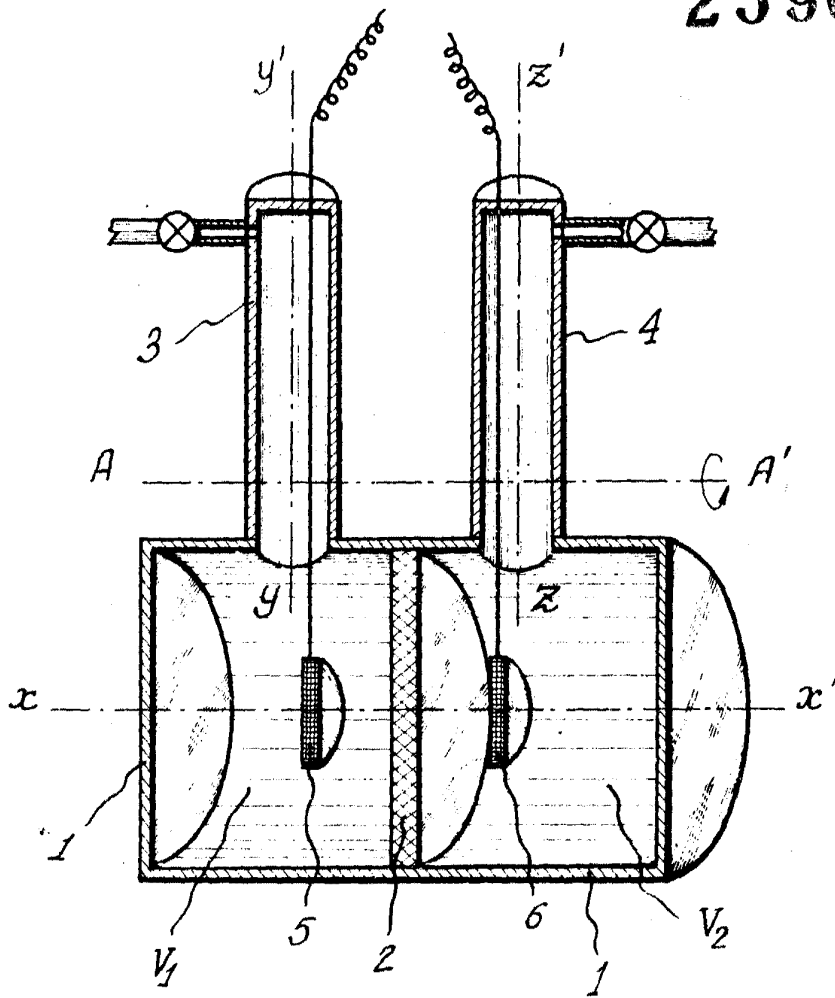
259645



133



259645



*[Handwritten signature]*