



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

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

formulada el 6 de Agosto de 1960, con el Nº 260.209.

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, Mülheim-Ruhr, Alemania, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ALCOHILOS"

En la patente anterior Nº 223.365 se describen procedimientos para la obtención de alcohilos de metales, - en los que se electrolizan electrolitos aluminio-orgánicos complejos en un ánodo del metal, cuyos alcohilos se trata de obtener.

5

Un problema especial en la obtención por vía electrolítica de tales alcohilos metálicos, empleando los -- electrolitos aluminio-orgánicos complejos, estriba en la reversión de los alcohilos metálicos formados del metal anódico, provocada por el metal separado catódicamente.

10



Para evitar tal reversión, han sido propuestos hasta --
ahora los caminos siguientes:

5 1º. El empleo de un diafragma entre el ánodo y el
cátodo, especialmente combinado al mismo tiempo con un --
flujo determinado del electrolito líquido desde la cáma-
ra catódica, a través del diafragma, a la cámara anódica.

10 2º. La electrolisis bajo vacío, a saber, especial-
mente bajo un vacío elevado. Con ello se destila el alco-
hilo metálico formado, antes de que pueda ser descompues-
to en el cátodo. En esta forma de procedimiento puede --
ser superfluo el empleo de un diafragma.

A la vez que los alcohilos metálicos formados del
metal del ánodo, se produce durante la electrolisis, asi
mismo en la cámara anódica, por lo general, trialcohilo
15 de aluminio libre. También este trialcohilo de aluminio
tiende en el caso de la separación de metales alcalinos
en el cátodo, a revertir con el metal precipitado en el
cátodo. Con ello se perturba la separación del metal pu-
ro y en su lugar aparece en el cátodo una mezcla de p.e.
20 sodio y aluminio, o bien, en el caso de una mayor canti-
dad de trialcohilo de aluminio libre en la cámara catódi-
ca, tan sólo aluminio. También esta reversión indeseable
del trialcohilo de aluminio libre que se produce durante
la electrolisis, puede ser contrarrestada por las dos me-
25 didas citadas.

Ahora bien, las dos posibilidades descritas para --
asegurar un curso irreprochable de la reacción, tienen --
inconvenientes considerables. El primer procedimiento --
adolece de la complicación de cada disposición de un dia-
30 fragma y también de que en presencia de un diafragma, la



5 distancia entre el cátodo y el ánodo, no puede ser infe-
rior a una medida mínima determinada. Teniendo en cuenta
la conductibilidad electrolítica relativamente escasa de
los electrolitos aluminio-orgánicos, resulta necesaria -
una tensión más elevada, lo que conduce a un mayor consu-
mo de corriente. El procedimiento segundo adolece de la
necesidad, naturalmente, de la aplicación del vacío. Son
incluso necesarias presiones muy bajas (p.e. inferiores
a 1 mm), para evitar con seguridad una reversión indesea-
ble del metal catódico con los alcohilos metálicos li-
10 bres. La técnica, por lo general, rehuye tales procedi-
mientos. También se vé esta forma de procedimiento compli-
cada aún más, por el hecho de que en el ánodo se produ-
cen productos secundarios gaseiformes en pequeñas canti-
15 dades, a las densidades de corriente empleadas. Estos --
tienen que ser extraídos constantemente mediante bombeo,
para mantener el vacío requerido. Con ello aumentan los
gastos para el servicio de las grandes bombas que enton-
ces son necesarias.

20 El invento se refiere a un procedimiento para la -
obtención de alcohilos del berilio, magnesio, mercurio o
de los metales de los grupos principales 3º a 5º del sis-
tema periódico, mediante tal electrolisis de electroliti-
tos aluminio-orgánicos complejos, en la que de manera --
25 sencillísima se excluye una transformación indeseable --
del metal separado catódicamente, facilitándose con ello
de manera extraordinaria la realización del procedimien-
to.

30 El objeto del invento es un procedimiento para la
obtención de alcohilos del berilio, del magnesio, del --



mercurio o de los metales de los grupos 3º a 5º del sistema periódico, mediante la electrolisis de compuestos - aluminio-orgánicos, que se caracteriza por que un electrolito que contiene compuestos de la fórmula general --
5 Me(AlR₃R'), donde R significa un radical alcoholo, R' un radical alcoholo, alcoxi o aroxi, dado el caso sustituido, o bien fluor, y Me, sodio, potasio o mezclas de sodio y potasio, se electroliza en ánodos del metal cuyos alcoholos se trata de obtener, y en un cátodo de mercurio.
10

En una forma de realización del invento a emplear preferentemente, se trabaja durante la electrolisis con un electrolito, que contiene adicionalmente compuestos - de la fórmula general AlR₂R', significando en esta fórmula
15 la R un radical alcoholo y R', un radical alcoholo, alcoxi o aroxi. Para el caso de que R' sea un radical alcoholo, es decir, que aquí se disponga adicionalmente en el electrolito de compuestos de trialcoholo de aluminio libres, pueden estos compuestos de la fórmula AlR₃ hallarse
20 también presentes en forma de sus eteratos o trialcoholaminatos. Es también preferible, el que en los compuestos de la fórmula general indicada, los diversos radicales R sean radicales alcoholos iguales entre sí. Si R' significa también radicales alcoholos, entonces es --
25 preferible asimismo, el que R y R' sean radicales alcoholos iguales.

Se da preferencia especialmente a los electrolitos, en los que en la fórmula general indicada, R significa - un radical alcoholo primario de cadena recta con espe--
30 cialmente 2 a 6 átomos de carbono, R' un radical alcoholo



lo primario de cadena recta con especialmente 2 a 6 átomos de carbono, un radical de la fórmula general OR''' -
(R''' = radical alcohilo con preferiblemente 2 a alrededor de 20, especialmente 2 a 8 átomos de carbono, un radical cicloalcohilo o, dado el caso, fenilo sustituido),
5 o fluor, y Me, sodio o una mezcla de sodio y potasio --- con especialmente hasta alrededor de 80 % de potasio. De los compuestos de las fórmulas generales indicadas, se prefieren especialmente como electrolitos de partida, --
10 los compuestos complejos de las fórmulas generales --- $MeAlR_4$, $MeAlR_3OR'''$, $NaF \cdot AlR_3$, $NaF \cdot 2AlR_3$, ó sus mezclas, pero aparte de éstos pueden encontrarse también en el -- electrolito otros compuestos de aluminio orgánicos más, o sea, p.e.e., compuestos no complejos de la fórmula AlR_2R'
15 y/o sus eteratos o trialcoholaminatos.

Gracias al trabajo, de acuerdo con el invento, con el cátodo de mercurio, se hace extraordinariamente sencillo el procedimiento y con él, la construcción de las --
celdas electrolíticas. No se precisa ni un diafragma, ni
20 un vacío. Se ha comprobado, que en el cátodo se desprende siempre del electrolito durante la electrolisis, sodio primario. Este sodio es combinado inmediatamente como amalgama por el cátodo de mercurio. Ante la natural -- sorpresa y de manera completamente inesperada, el sodio
25 separado catódicamente y combinado como amalgama, ya no tiende en esta forma a revertir con los compuestos aluminio-orgánicos existentes en el electrolito, y tampoco sufre transformación con los alcohilos metálicos formados anódicamente, siempre que la concentración de sodio en --
30 la amalgama, no ascienda a valores demasiado elevados.



Gracias al invento, por el contrario, el metal separado catódicamente, que hasta ahora complicaba la totalidad del procedimiento debido a reacciones secundarias, es transformado en seguida a una forma, en la que en las condiciones de la reacción, es descartado del mecanismo de la reacción, de modo que ya no son necesarias medidas de precaución especiales para evitar que se mezclen los productos anódicos y catódicos de la electrolisis.

Para el aprovechamiento económico total del procedimiento de acuerdo con el invento es deseable, el trabajar a densidades de corriente elevadas. Estas densidades de corriente elevadas motivan, el que en la unidad de tiempo, se forme una gran cantidad de compuestos alcohólicos. De todo punto inesperadamente se ha comprobado, que este trabajo a densidades de corriente elevadas, es posible de acuerdo con el invento e incluso puede llevarse a cabo con ventajas insospechadas.

Las elevadas densidades de corriente motivan, efectivamente, no sólo anódicamente la formación de grandes cantidades de alcoholos metálicos por unidad de tiempo, - si no que al mismo tiempo se precipita catódicamente así mismo una gran cantidad de metal alcalino por unidad de tiempo. En la separación de p.e. sodio en la superficie del cátodo de mercurio, se forma aquí una amalgama de sodio, que es más ligera que el mercurio, mostrando con ello la tendencia a permanecer en la superficie del cátodo. Dadas las elevadas densidades de corriente empleadas, es decir, dada la gran cantidad de sodio precipitada por unidad de tiempo, se podía esperar entonces el que en la superficie del cátodo se formara una capa de una concen-



5 tración de sodio relativamente elevada. Ahora bien, como una amalgama de sodio que contenga p.e. tan sólo 15 % de sodio, reacciona ya instantáneamente con los compuestos de aluminio combinados no complejamente en el electrolito, al igual que el sodio puro, era de esperar, el que el cátodo de mercurio no podría ser utilizado para densidades de corriente elevadas, sin medidas preventivas especiales, y ello tanto más, cuanto que por la química orgánica se sabe, que las amalgamas con un elevado contenido de sodio, reaccionan con los compuestos orgánicos más violenta y fácilmente, que el sodio por sí sólo.

10 Inesperadamente, empero, no se produce en absoluto en el procedimiento de acuerdo con el invento, incluso empleando las elevadas densidades de corriente indicadas a continuación, tal reversión indeseable del compuesto de aluminio contenido en el electrolito. Por el contrario, el procedimiento puede trabajar sin perturbaciones solo con el cátodo de mercurio, hasta llegarse a densidades de corriente muy elevadas. Tampoco en las delgadas capas de Hg empleadas preferentemente en la práctica, en las que en sí es especialmente grande el peligro de una tal sobreconcentración indeseable del sodio, se presenta perturbación alguna.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento, por lo tanto, no sólo puede realizarse en la gama de densidades de corriente bajas, si no también a densidades de corriente elevadas. Es preferible una gama de hasta 100 A/dm², pero dado el caso, se puede trabajar a más elevadas densidades todavía. Como límite inferior se emplean al menos 2, preferentemente al menos 5 A/dm². En determinadas

30



circunstancias puede ser conveniente, trabajar con densidades de corriente de al menos 10 A/dm^2 . En muchos casos se da preferencia especialmente a la gama de 30 hasta -- aproximadamente 50 A/dm^2 para la realización del procedimiento.

5

El procedimiento de acuerdo con el invento es importante sobre todo para la obtención de los compuestos alcohólico metálicos de los metales siguientes: Magnesio, mercurio, aluminio y plomo.

10

Se ha comprobado ante la natural sorpresa, que en el procedimiento de acuerdo con el invento, se pueden emplear temperaturas de electrolisis relativamente elevadas. Incluso a temperaturas de hasta alrededor de 180° , es consistente frente al electrolito la amalgama de sodio formada catódicamente. Para la realización del procedimiento de acuerdo con el invento, se da preferencia a la gama de temperaturas de aproximadamente 60° , especialmente alrededor de 100° hasta alrededor de 160° . Se consigue la electrolisis también a temperaturas inferiores a 100° , siempre que el electrolito pueda mantenerse todavía líquido, lo que puede conseguirse, en caso necesario, mediante la adición de cantidades solo limitadas de disolventes especiales, en especial éteres y aminas terciarias, o bien también eteratos o aminatos trialcohólicos de aluminio.

15

20

25

El procedimiento funciona a este respecto preferiblemente de tal modo, que en el cátodo se forme una amalgama, que a lo sumo contenga alrededor de 1,5 % en peso de sodio, es decir, que el metal catódico se extrae periódicamente o mejor continuamente, del dispositivo elec

30



trolizador, sustituyéndose por mercurio libre de sodio o más pobre en sodio. Si se eleva el contenido porcentual del sodio en la electrolisis, entonces, aunque se sigue formando la amalgama, ésta, se hace pronto sólida y proporciona dificultades en el transporte, sobre todo cuando la extracción del metal catódico del dispositivo electrolizador se realiza de manera continua. A este respecto se puede elevar el límite admisible de sodio en el mercurio todavía líquido, tanto más, mientras más alta se elija la temperatura en la electrolisis.

Para la realización económica del procedimiento de acuerdo con el invento es conveniente, el liberar la amalgama de sodio retirada del dispositivo electrolizador, al menos parcialmente de su contenido de sodio, y devolverla a continuación nuevamente a la electrolisis. Esta regeneración del mercurio puede efectuarse de diversas maneras. Así p.e. es conocido el conectar la amalgama de sodio como ánodo y electrolizar empleando un electrolito inorgánico de, p.e., hidróxido de sodio, ioduro de sodio y bromuro de sodio. Con ello precipita en el cátodo metal de sodio, mientras que en el ánodo se libera el mercurio de su contenido de sodio.

Para la regeneración del mercurio a partir de la amalgama de sodio, obteniendo al mismo tiempo sodio metálico, se prefiere, de acuerdo con el invento, el siguiente procedimiento: En una segunda electrolisis (electrolisis secundaria) se electroliza la amalgama de sodio, como ánodo, en un electrolito, que contiene compuestos complejos de la fórmula general $MeAlR_3R'$, donde Me significa sodio o una mezcla de sodio y potasio, R un radical alco



hilo y R' hidrógeno, un radical alcchilo y/o un radical
acoxi o aroxi. En esta electrolisis se precipita catódi-
camente metal de sodio, mientras que el radical que al -
mismo tiempo queda libre en el ánodo se combina con un -
5 sodio del metal anódico, formando p.e. sodioetilo. Este
compuesto de sodio que se genera, se transforma inmedia-
tamente con el trialcohilo de aluminio libre, o alterna-
tivamente con el dialcohilo de alcoxi o aroxi aluminio,-
que al mismo tiempo se forman anódicamente, para dar el
10 compuesto complejo correspondiente, de modo que visto en
general, el electrolito no varía en su composición. En -
esta electrolisis, empero, hay que cuidar de que la amal-
gama de sodio no se empobrezca demasiado, en sodio o --
bien en su superficie (debido a densidades de corriente
15 demasiado elevadas), o bien en su totalidad (debido a --
una electrolisis demasiado pronunciada), puesto que si -
no, a la vez que alcoholo de sodio, se puede formar tam-
bién, indeseable, dialcoholo de mercurio en el ánodo. Se
prefiere, por lo tanto, el eliminar tan sólo parcialmen-
20 te el sodio de la amalgama. Para volver a emplear el mer-
curio tratado en la electrolisis secundaria nuevamente -
en la electrolisis primaria a efectos de obtener alcohili-
los metálicos, ésto no representa, empero, ningún incon-
veniente, puesto que en el trabajo en ciclo y con célu--
25 las de electrolisis conectadas unas detrás de otras, re-
sulta fácil disponer las cosas de modo que en un lado en-
tre en el mercurio la misma cantidad de sodio, que la --
que se retira por el otro lado, permaneciendo no obstan-
te estacionario un cierto contenido de sodio básico en -
30 el mercurio.



En una forma especialmente preferida, se puede rea-
lizar esta electrolisis secundaria de tal modo, que se -
trabaja en forma de un procedimiento de tres capas. En -
este caso forma la amalgama de sodio la capa más inferior,
5 sobre la que se encuentra el electrolito fundido. En és-
te se encuentra tendida, p.e. a pocos milímetros por en-
cima de la superficie de la amalgama, una red de malla -
basta de un material aislante, p.e. fibra de vidrio o un
tejido de fibra de celulosa, mientras que en la superficie
10 del electrolito se halla montado el cátodo. El sodio pre-
cipitado catódicamente, que a las temperaturas superio--
res a 100° empleadas preferentemente, precipita catódica-
mente en forma líquida, posee una densidad algo superior
a la del electrolito, de modo que se deposita abajo en -
15 el electrolito. Ahora bien, la red de material aislante
lo retiene y de este modo permanece en suspensión en el
electrolito, en calidad de tercera capa. Desde aquí pue-
de ser extraído periódica o continuamente sin dificulta-
des. Si se desea obtener un sodio especialmente puro, en
20 tonces se puede llevar a cabo esta electrolisis dos ve--
ces, para lo cual se vuelve a refinar el sodio catódico
de la electrolisis primera, en una segunda electrolisis.
Ello puede realizarse también en una sola celda. Para --
ello se monta entonces, entre el cátodo y el ánodo del -
25 procedimiento hasta ahora descrito, todavía una segunda
red de material aislante, con una capa de sodio sobre --
ella. El espacio por debajo y por encima de esta capa de
sodio central, está lleno de electrolito, de modo que al
pasar la corriente, precipita por lo pronto sodio de la
30 amalgama en la capa central, en forma de sodio en bruto,



y desde allí, en la capa superior, en forma de sodio puro.

5 Durante la electrolisis se producen los compuestos
alcohílicos metálicos del metal del ánodo y los produc-
tos de descomposición del electrolito, que contienen alu-
minio, todo ello de la manera descrita en las patentes -
más antiguas citadas. A este respecto puede ofrecer difi-
cultades la separación ulterior de la mezcla de la reac-
10 ción producida, especialmente cuando los puntos de ebu-
llición de los alcohilos metálicos generados y los de --
los productos de descomposición del electrolito, que con-
tienen aluminio, estén tan juntos entre sí, que no sea -
posible, o bien sea muy difícil una destilación para se-
parar los compuestos. Para orillar esta dificultad se in-
15 dica un procedimiento en las solicitudes de patente ale-
manas Z 6509 IVb/120 y Z 6510 IVb/120. De acuerdo con és-
te, los productos anódicos de la reacción que se obtie-
nen en la electrolisis y que consisten en una mezcla del
alcohilo metálico producido y trialcohilo de aluminio li-
20 bre, se hacen reaccionar con compuestos complejos de la
fórmula general $MeAlR_3OR''$, bien sea, durante la electro-
lisis de un electrolito de la fórmula general $MeAlR_4$, o
bien a continuación de la electrolisis, fuera de la cel-
da de electrolización. Con ello se transforman los trial-
25 cohilos de aluminio libres, en compuestos de tetraalcohi-
lo de aluminio alcalinos, y al mismo tiempo se forman --
compuestos de dialcohilo alcoxi o aroxi aluminio. La se-
paración de los alcohilos metálicos de estos compuestos,
resulta entonces posible fácilmente, p.e. mediante desti-
30 lación.



Para el procedimiento, de acuerdo con el invento -
puede ser, por lo tanto, preferible emplear a la vez los
procedimientos descritos en las anteriores solicitudes de
patente alemanas ya citadas, y ello cuando la separación
5 de los alcohilos metálicos producidos, de los productos
de descomposición del electrolito, que contienen alumi-
nio, ofrezca dificultades. Ejemplos para ello son los --
tetraalcohilos de plomo y especialmente el plomo tetrae-
tilo. En otros casos no hay necesidad de tal medida de -
trabajo adicional. Así p.e. al obtenerse el dialcohilo -
10 de magnesio, difícilmente volátil, se consigue fácilmen-
te una separación de la mezcla producida de dialcohilo -
de magnesio y trialcohilo de aluminio, inmediatamente o
también durante la electrolisis, mediante destilación --
15 del volátil trialcohilo de aluminio, especialmente en el
vacío. A este respecto, no es necesario que el vacío sea
entonces tan alto, como en los procedimientos hasta aho-
ra descritos, de modo que una electrolisis en vacío, em-
pleando un cátodo de mercurio, no ofrece dificultades --
20 técnicas. Tampoco en la obtención del trialcohilo de alu-
minio hay necesidad, naturalmente, de un tratamiento de
los productos formados en la electrolisis, para transfor-
mar los productos de descomposición, que contienen alumi-
nio.

25 Para la realización económica del procedimiento de
acuerdo con el invento es conveniente, regenerar los pro-
ductos de descomposición del electrolito que se forman -
en la electrolisis, y volverlos a utilizar en ciclo.
Ello se consigue sin dificultades para los productos de
30 descomposición con contenido de aluminio, que se obtie--



nen en el ánodo en el electrolito. Como reacción secundaria se forma anódicamente una cantidad limitada de un -- producto de descomposición gaseiforme, debido a la des-- composición de radicales de hidrocarburos. Esta descompo-
 5 sición, en sí indeseable, no tiene lugar a densidades de corriente muy bajas, pero aumenta después, por lo pronto, al ir aumentando la densidad de corriente. En la realiza-
 10 ción del procedimiento de acuerdo con el invento en una celda de vacío, se ha comprobado ahora, ante la natural sorpresa, que al seguir elevando la densidad de la co--- rriente aún más hasta la gama de densidades elevadas de de corriente preferida de acuerdo con el invento, vuelve a descender esta formación de indeseables productos ga--- seiformes de la reacción, en vez de aumentar indeseable-
 15 mente, como hubiera podido esperarse.

Los productos de descomposición del electrolito, - que contienen aluminio y se forman durante la electrolisis, se vuelven a transformar convenientemente en los -- compuestos de aluminio complejos, que durante la electro-
 20 lisis encuentran aplicación como electrolito o como agente de tratamiento, para así hacer económica la realiza--- ción del procedimiento. Así p.e. el trialcoholo de alumi-
 25 nio libre es vuelto a transformar mediante un tratamien- to con un metal alcalino, especialmente sodio, hidrógeno y olefinas, en los compuestos complejos de tetraalcoholo de aluminio y metales alcalinos, que en el procedimiento de acuerdo con el invento hallan aplicación como electro-
 30 lito durante la electrolisis. Esta transformación ha sido descrita p.e. en la patente alemana número 917.006. Los compuestos alcoxi o aroxi de dialcoholo de aluminio

9 8 0 0 0 0



son transformados asimismo nuevamente, mediante un trata-
 miento con p.e. sodio, hidrógeno y olefinas, en los com-
 puestos complejos de trialcohilo de aluminio alcoxi y so-
 dio, que pueden servir, tanto como electrolito, como tam-
 5 bién como adición durante la electrolisis para eliminar
 el indeseable trialcohilo de aluminio libre o para el --
 tratamiento de los productos de la electrolisis fuera de
 la celda electrolizante. Procedimientos para la regenera-
 ción de tales compuestos complejos de aluminio a partir
 10 de los productos de descomposición del electrolito que -
 contienen aluminio, han sido descritos en la solicitud -
 alemana de patente número Z 6509 IVb/120 . Todas las me-
 didas allí descritas, pueden ser aplicadas conveniente y
 ventajosamente en los procedimientos presentes, según el
 15 caso.

Con ello pueden entonces llevarse a cabo procedi-
 mientos cíclicos para la obtención por vía electrolítica
 de alcohilos metálicos, de acuerdo con el invento. En --
 tal forma de realización, se electrolizan los electroliti-
 20 tos que contienen compuestos de la fórmula general ---
 $Me(AlR = R')$, en ánodos del metal cuyos alcohilos se de-
 sea obtener, y en un cátodo de mercurio. La amalgama de
 sodio que se forma catódicamente, es retirada del reci-
 piente de la electrolisis, preferentemente de manera con-
 25 tínua antes de su solidificación, y en una electrolisis
 segunda (electrolisis secundaria) es liberada, al menos
 parcialmente, de su contenido de sodio, y es devuelta --
 nuevamente a la electrolisis primera, para la obtención
 de los alcohilos metálicos. Al mismo tiempo se extraen -
 30 del electrolito los alcohilos metálicos formados y los -

260209



5 productos de descomposición del electrolito que contie--
nen aluminio, separándolos entre sí. A continuación se -
vuelven a transformar mediante un tratamiento con hidró-
geno y olefinas, los productos de descomposición, que --
10 contienen aluminio, junto con el sodio procedente de la
electrolisis secundaria de la amalgama de sodio, en los
compuestos del electrolito consumidos durante la electro-
lisis, y se devuelven a la electrolisis primaria. En es-
ta forma de realización del procedimiento, a excepción -
15 de las inevitables pérdidas de compuestos aluminio-orgáni-
cos, únicamente se necesitan renovar constantemente las-
materias de partida para la obtención de los alcohilos -
metálicos, a saber, el metal cuyos alcohilos se desean -
obtener, el hidrógeno y las olefinas correspondientes.
20 Todos los demás agentes auxiliares de la reacción son --
conducidos en ciclo de por sí dentro del procedimiento.
Ahora bien, pueden realizarse también otros procedimien-
tos cíclicos. Así p.e. puede darse comienzo con un elec-
trolito, que contenga los compuestos $\text{NaF} \cdot 2 \text{AlR}_3$ (compues-
to 1 : 2) y $\text{NaF} \cdot \text{AlR}_3$ (compuesto 1 : 1). En la electrolí-
sis queda en libertad, además del alcoholillo metálico pro-
ducido a partir del metal anódico, también trialcoholillo -
de aluminio. Este se combina inmediatamente con el com-
puesto 1 : 1 existente en el electrolito, para formar el
25 compuesto 1 : 2, de modo que no existe dificultad para -
separar el alcoholillo metálico formado a partir del metal
anódico. Del electrolito se extrae periódica o contínu-
amente una parte, y el compuesto 1 : 2 se transforma median-
te un tratamiento con sodio, hidrógeno y olefinas, en una
30 mezcla del compuesto ;1 : 1 y NaAlR_4 , en la misma medida-



2002

5 en que el compuesto 1 : 1 ha sido transformado durante -
la electrolisis en el compuesto 1 : 2. Esta transforma-
ción es agregada entonces al electrolito. Aquí se vuelve
a formar inmediatamente, a partir del producto anódico -
de la electrolisis R_2AlF y del tetraalcoholo de aluminio
sódico, el compuesto 1 : 2, de modo que en el electrolito
se regenera la mezcla de partida de los compuestos -
1 : 1 y 1 : 2.

10 El procedimiento de acuerdo con el invento puede -
llevarse a cabo con tensiones en bornes relativamente ba
jas, de p.e. alrededor de 1 a 5 voltios, y especialmente
de aproximadamente 1,5 a alrededor de 3 voltios.

15 La elección del dispositivo electrolizante de cada
caso y de las condiciones que deben imperar en él, puede
adaptarse a este respecto a las exigencias especiales de
cada caso. Un caso especialmente sencillo es p.e. el de
la obtención de trietilo de aluminio o dietilo de magne-
sio. Se trata en este caso de alcoholos metálicos, que -
son más ligeros que el electrolito empleado durante la -
20 electrolisis primaria, es decir, que los alcoholos metá-
licos formados, ascienden en el líquido del electrolito,
pudiendo ser extraídos aquí como capa asilada, puesto que
no se mezclan con el complejo electrolito. La fabrica-
ción puede realizarse p.e. de la manera siguiente:

25 La instalación para la electrolisis es un simple -
recipiente cilíndrico, caldeable, en cuyo fondo se en-
cuentra mercurio formando una capa de p.e. 1 a 2 cm de -
altura. Por encima del mercurio, se vierte el electroli-
to fundido, p.e. tetraetilo de aluminio sódico, o también
30 un electrolito mixto de más elevada conductibilidad, com



5 puesto de tetraetilo de aluminio sódico y potásico. En es
te electrolito se sumerge un paquete de placas verticales,
dispuestas muy juntas entre sí, bien sea de aluminio o -
bien de magnesio. Estas placas pueden tener un grueso de
10 p.e. 2 a 3 mm. La distancia entre ellas asciende a alre-
dedor de 2 mm. Esta disposición de placas es conveniente,
puesto que durante la electrolisis se desarrollan gases
anódicos en pequeñas cantidades. Estas pueden escapar fá-
cilmente hacia arriba a través de los intersticios del -
15 sistema de placas verticales, mientras que si se tratara
de un bloque de metal macizo, recubrirían por debajo la
superficie del metal, interrumpiendo con ello el paso de
corriente. El paquete se aproxima por abajo hasta pocos
20 milímetros por encima del mercurio. Entonces se procede
a electrolizar con una tensión en los bornes de p.e. 2 -
voltios y densidades de corriente de 15 a 20 A/dm² (para
el caso de tetraetilo de aluminio sódico como electroli-
to, en los electrolitos mixtos indicados, estos valores
son todavía más favorables). El paquete de placas se va
25 disolviendo a partir del borde inferior. El mercurio se
va transformando en una amalgama de sodio cada vez más -
fuerte, y en la superficie del electrolito se acumula, -
en el caso de ánodos de aluminio, trietilo de aluminio,-
y en el caso de ánodos de magnesio, una mezcla asimismo
30 líquida de la composición $Mg(C_2H_5)_2 + 2Al(C_2H_5)_3$. Esta
mezcla es en realidad un compuesto complejo suelto, que
ulteriormente puede ser disociado mediante calentamiento
en el vacío, obteniéndose dietilo de magnesio, que queda
como residuo, y trietilo de aluminio, que destila. Si se
ha trabajado con ánodos de aluminio, entonces se obtienen,

260209



de la manera usual, 4 moléculas de trietilo de aluminio por tres equivalentes de corriente. Una de estas moléculas ha sido recién formada a partir del metal de aluminio, y tres se han producido del electrolito, como productos de descomposición, que contienen aluminio. Entre el trietilo de aluminio y el electrolito se produce una separación de capas lisa. En los procedimientos continuos, hay que introducir continuamente tetraetilo de aluminio sódico y extraer el trietilo de aluminio formado. Asimismo hay que retirar la amalgama de tiempo en tiempo o continuamente, sustituyéndola por mercurio nuevo. La amalgama pasa entonces a la electrolisis secundaria descrita, mientras que de las cuatro moléculas de trietilo de aluminio formadas, tres se devuelven para la regeneración del electrolito de la electrolisis primaria. Para esta regeneración se dispone de sodio a obtener catódicamente de la electrolisis secundaria, que hecho reaccionar con hidrógeno e hidruro sódico, se suma al trietilo de aluminio y es tratado entonces con etileno. No se produce ninguna reversión del trietilo de aluminio en contacto con la amalgama de sodio para precipitar aluminio, incluso siendo largos los tiempos de contacto y elevadas las temperaturas, p.e. de 160 a 180°. Como variante de este procedimiento es también posible, el extraer de la celda de la electrolisis, mediante destilación bajo un vacío moderado, el trietilo de aluminio generado. El vacío especialmente elevado, tal como era preciso anteriormente, ya no es ahora necesario, como es natural. La disposición aquí descrita es tan especialmente sencilla, debido a que en los casos descritos, los compuesto órgano-



200

metálicos formados son más ligeros que el electrolito, a través del cual suben.

5 En otros casos, p.e. en el caso del tetraalcohilo de plomo, puede el alcohilo metálico formado depositarse hacia abajo en el electrolito. Si no se adoptara entonces ninguna medida especial, entonces la superficie de mercurio catódica se vería pronto cubierta por el alcohilo metálico líquido, con lo que se interrumpiría el paso de corriente en el electrolito. Aquí, por lo tanto, hay que trabajar con una pequeña modificación del procedimiento. De acuerdo con el invento se emplean en tales casos líquidos de electrolito movidos en la celda de electrolización, trabajándose con electrolitos fluyentes de tal modo, que el electrolito que fluye por encima de la superficie de mercurio, arrastra consigo a los compuestos alcohilo metálicos que van cayendo. Estos caen entonces al fondo en una parte de corriente más pobre de la instalación, en el que ya no puede tener lugar un recubrimiento del mercurio.

15 Para la realización técnica del procedimiento de acuerdo con el invento, pueden ser consideradas una serie de disposiciones de aparatos, 4 de las cuales serán descritas aquí, que son especialmente apropiadas para la obtención por vía electrolítica del tetraetilo de plomo, pero que pueden adaptarse también sin dificultad para la obtención de otros alcohilos metálicos.

25 La fig. 1 muestra una celda electrolítica, que puede ser empleada para magnitudes de hasta 500 amperios. El dispositivo consiste en un recipiente inferior A de forma exterior cilíndrica, cuya construcción se desprende

30



29111

en detalle de la sección transversal del dibujo, especialmente de la fig. 1a. Este recipiente da acogida durante la electrolisis, a la mayor parte del electrolito. En su parte estrechada inferior, se acumula la pesada capa de alcoholo metálico, que puede ser extraída de tiempo en tiempo a través de los dos grifos H. El estrechamiento por abajo del recipiente A permite refrigerar la capa de alcoholo metálico por sí sólo, sin que con ello se enfríe sustancialmente el electrolito. Por motivos de ahorro de corriente (aumento de la conductibilidad), la temperatura en la zona de la electrolisis propiamente dicha, debe ser superior a 100°, mientras que el alcoholo metálico terminado, que se acumula en la parte de abajo, no debe ser mantenido a más de alrededor de 70°.

El recipiente A está cerrado por arriba mediante una tapa B a manera de plato, cuya construcción se desprende detalladamente del dibujo, especialmente también de la fig. 1b. En ella puede verse, que el plato B está rebajado por su centro y que por fuera posee un borde de brida agujereado. Este plato está lleno de mercurio. El mercurio es introducido o extraído por taladros en la brida del plato, en los dos puntos marcados con "Hg" y con flechas. El plato está esmaltado, con lo cual se halla aislado eléctricamente. Por encima del plato de encuentra una caperuza C, que sirve para cerrar el aire y que no ha sido dibujada con detalle. Dentro de la caperuza se halla dispuesto un bloque de plomo Pb cilíndrico, que posee un taladro central. El dispositivo de suspensión para el bloque de plomo no ha sido dibujado en gracia a la simplificación; tiene que estar realizado de



28920

tal modo, que el bloque de plomo pueda ser hecho avanzar fácilmente hacia abajo con la finura necesaria durante la electrolisis. En el centro de todo el dispositivo se encuentra el agitador R.

5 El bloque de plomo se halla con su superficie inferior unos pocos mm por encima del mercurio. Al pasar la corriente, las gotitas del alcoholo metálico formadas en la cara inferior del bloque, son arrastradas por la corriente del electrolito, mientras está en marcha el agitador. Con ello se mantiene la superficie de plomo o la de mercurio, libre para el paso de la corriente. También las burbujas de gas que se acumulan en el plomo, son eliminadas de este modo. La celda electrolítica puede ser caldeada apropiadamente desde fuera en la envolvente cilíndrica exterior del recipiente A, o bien ser refrigerada también para el caso de densidades elevadas de corriente. La parte anular de B, que contiene el promedio de mercurio, asciende p.e. a alrededor de 30 a 40 cm. La celda, empero, puede agrandarse todavía más. Asimismo resulta fácil, superponer varios de estos dispositivos B + C en un recipiente inferior común mayor. El diámetro no puede ser agrandado a discreción, puesto que si no, las velocidades de la corriente en el borde exterior del mercurio se hacen demasiado bajas y en el agujero central, demasiado elevadas. Para dimensiones racionales puede hallarse siempre una velocidad de agitado, que mantenga el electrolito suficientemente en movimiento, pero que no altere en absoluto el mercurio, de modo que la superficie de éste permanezca prácticamente tranquila. La celda se conecta convenientemente con otra, en la que el mercurio

10

15

20

25

30



rio sea el ánodo, de modo que vuelva a perder su sodio. El mercurio circula entonces en ciclo entre las dos celdas.

Otra forma de realización, que puede combinarse con el dispositivo de la fig. 1, ha sido descrita en la fig. 2. En la construcción de la celda de acuerdo con la fig. 1, no ha sido resuelto el problema de la renovación continua del plomo que se va disolviendo. Una vez que el bloque de plomo suspendido primeramente se ha consumido, hay que retirar el electrolito, sensible al aire, lavar la celda, y después de colgarse un bloque de plomo nuevo, reanudar el servicio. La fig. 2 muestra la parte superior de un dispositivo, que permite trabajar de manera continua. En el centro de la fig. puede verse nuevamente el plato B, que tiene el mismo significado que en la fig. 1. El recipiente inferior A, por el contrario, ha sido únicamente indicado. El bloque de plomo (Pb) está introducido arriba en un cilindro especial Z, que puede ser refrigerado (en K), desde fuera. El dispositivo está cerrado por arriba por la tapa D, que en su centro lleva un tornillo hueco fuerte S, que desde fuera de todo el dispositivo, puede ser hecho girar mediante una llave adecuada. Este tornillo soporta el bloque de plomo Pb, en cuyo taladro está roscada la contra-roscas correspondiente. La pared interior de Z y el tornillo S se untan con un lubricante resistente hasta aproximadamente 400°.

Al poner en servicio el dispositivo, se introduce primeramente en el aparato el bloque de plomo, colgado del tornillo, y durante la electrolisis se va haciendo -

avanzar el bloque de plomo, mediante giro del tornillo. Al mismo tiempo se cuida de que el bloque de plomo no pueda seguir el movimiento rotativo del tornillo, de modo que descienda lentamente con un movimiento adecuado del tornillo. Con ello se puede conseguir muy fácilmente el avance del plomo al compás de su desgaste por disolución.

Una vez que ha desaparecido una parte suficiente del plomo, se hace entrar a través de la abertura superior de la tapa D, plomo líquido. Gracias a la lubricación de las paredes y del tornillo, se impide que el plomo se adhiera en K y S a las partes metálicas (acero), pudiendo disolverse abajo todo el plomo que se quiera, volviéndolo a renovar por arriba, de modo que todo el dispositivo trabaja de manera completamente continua.

Otra posibilidad puede verse en la fig. 3. Las disposiciones del ensayo de acuerdo con las fig. 1 y 2 son algo engorrosas, en cuanto que el bloque de plomo a introducir, es muy pesado. La fig. 3 muestra otra disposición, en la que el bloque de plomo se ha subdividido en una serie de un total de 18 cilindros de plomo sueltos, de pequeño diámetro. Estos están suspendidos de tornillos individuales en la tapa de arriba. El avance se realiza aquí girando ocasionalmente con cuidado los diversos tornillos de suspensión.

En honor a la simplicidad, no han sido dibujadas en las fig. 1 a 3 las aberturas para reemplazar el electrolito que se va consumiendo.

La fig. 4, finalmente, reproduce una disposición de ensayo, en la que el avance del plomo que se va disolviendo



do por abajo, resulta todavía más fácil que en las disposiciones hasta ahora descritas.

5 La fig. 4a muestra, por lo pronto, nuevamente una sección longitudinal de la celda electrolítica, que en este caso no es cilíndrica, si no (al menos en su parte superior), de forma de paralelepípedo. También este aparato tiene en su centro un recipiente B a manera de cubeta, destinado al mercurio, que nuevamente es introducido por un lado, y extraído por el otro. En esta cubeta, de 10 sección transversal rectangular, se han previsto, empero, una cierta cantidad de listones aislantes G, paralelos a la dirección de la corriente del mercurio y hechos p.e. de tiras de placas de vidrio puestas de canto, uno de los cuales ha sido indicado con G en la fig. 4a, y que puede verse mejor en la fig. 4b, en una vista desde arriba. 15

La fig. 4c muestra la forma en que durante el servicio se montan sobre estos listones placas gruesas de plomo (Pb). Se puede rellenar todo el ancho de la celda electrolítica con tales placas de plomo, que entonces se 20 sujetan recíprocamente. Las placas terminan por arriba en punta, a manera de tejado. Para la renovación del plomo sirven placas similares, que además tienen en su cara inferior una cavidad correspondiente a dicha punta.

25 En la fig. 4d se han reproducido una serie de tales placas de plomo en estados distintos de desgaste por disolución. Después del paso de la corriente, se forma un abombamiento en los intersticios entre los listones de soporte, pero también las partes más inferiores de las placas asentadas sobre los listones, son atacadas por 30

210200



los lados, de modo que el plomo desciende continuamente. A su debido tiempo se montan por arriba nuevas placas. En la parte derecha de la fig. 4d puede verse, que la -- placa puede disolverse por completo, sin que jamás exista ocasión de que puedan producirse partes residuales -- sueltas, que pudieran caer en el mercurio, dando aquí -- ocasión a cortocircuitos. Si no se emplease la medida de la terminación en punta a manera de tejado, entonces las últimas partes de la placa de plomo de más abajo, formarían finalmente tan sólo láminas delgadas de plomo, que de acuerdo con la experiencia, jamás se disuelven uniformemente por completo, de modo que existiría el peligro -- de que se produjeran restos sueltos de plomo entre los -- puentes. Con ello vendría dada, a su vez, la posibilidad de perturbaciones del servicio, en cuanto se disolvieran los últimos restos de la placa inferior y avanzara la su perficie inferior del disco siguiente.

5
10
15
20
25
30

La distancia entre el mercurio y la superficie inferior de las placas de plomo asciende nuevamente a algunos mm hasta cms. Es evidente, que de acuerdo con el --- principio acabado de enunciar, se pueden disponer por en cima de un cátodo de mercurio horizontal de cualquier -- magnitud, ánodos de plomo absolutamente seguros en su -- servicio, que no requieren medidas especiales para la re novación del plomo, a excepción de montar a tiempo pie zas de repuesto. Al mismo tiempo puede conseguirse fácil mente, que el plomo se haga simultáneamente cargo de cerrar por arriba todo el dispositivo contra la entrada de aire. Esta forma de realización, por lo tanto, es espe cialmente apropiada para grandes celdas técnicas, que --

260209



con ello se hacen muy similares en su parte central receptora del mercurio, a las celdas de amalgama usuales de la electrolisis de los cloruros alcalinos.

5 La fig. 5 muestra otra forma de realización de una celda, especialmente para la obtención a gran escala de tetraetilo de plomo a la escala de 1 a 2 t/día. La celda es especialmente sencilla en cuanto a la carga con plomo nuevo. En el centro se encuentra una capa fluyente de mercurio (en Hg). En esta parte es la disposición exactamente igual a la de las celdas de amalgama conocidas para la electrolisis de soluciones acuosas de sal común por el procedimiento de la amalgama. El mercurio, por lo tanto, fluye durante el servicio en forma de película delgada desde la izquierda hacia la derecha, pasando a lo largo de varios metros por encima de una placa de metal muy poco inclinada. Por la derecha se extrae la amalgama. La salida no ha sido dibujada especialmente. El cátodo de mercurio se apoya sobre una parte larga inferior, de sección transversal de forma de batea, que contiene una gran cantidad de electrolito y en la que mediante una pared transversal longitudinal en el centro y una serie de agitadores, se puede generar una circulación, de modo que el electrolito suba por un lado del dispositivo, fluya entonces a través del intersticio formado entre el mercurio y los ánodos, y descienda nuevamente por el otro lado. Todo lo demás referente a la separación del plomo tetraetilo, se desprende de la comparación con las otras figuras.

30 Es especialmente característico para esta celda electrolítica, la clase y la disposición de los ánodos



de plomo. Estos consisten de nuevo en placas sueltas de
forma paralelepipedica, las cuales, empero, están suspen-
diadas de dispositivos especiales, de modo que siguiendo
la inclinación de dos carriles de apoyo S, pueden rodar
5 desde la izquierda hacia la derecha. Al cargarse por --
vez primera la celda, se prevén las piezas de plomo a es-
casa altura y corriendo de izquierda a derecha. En los --
dos extremos de la disposición se montan dispositivos de
carga y de extracción, cuya construcción no ha sido indi-
10 cada aquí con detalle, que permiten retirar por el lado
derecho cada vez un dispositivo de suspensión con un po-
sible pequeño resto de plomo, e introducir por el lado --
izquierdo una nueva placa en el hueco que queda libre.
Con este dispositivo, muy sencillamente constructivamente, se
15 puede conseguir que para un movimiento lento de la tota-
lidad de las placas de izquierda a derecha, se compense
la cantidad de plomo disuelto por abajo, justamente por
su descenso sobre el plano inclinado, de modo que la --
distancia entre el plomo y el mercurio, que debe ascen-
20 der tan sólo a pocos milímetros, sea siempre la misma.
La instalación trabaja de manera absolutamente continua.
Es especialmente cómoda, puesto que las únicas medidas --
necesarias para el servicio únicamente tienen que adop-
tarse en dos puntos (a la izquierda y a la derecha), no
25 siendo necesario servir la sección transversal total de
la celda en lo referente a renovación del plomo. Toda la
parte superior del dispositivo puede cerrarse muy bien --
de manera absoluta contra entrada de aire. La carga y --
descarga se limitan a una zona espacial muy pequeña, que
30 puede recibir muy cómodamente forma de esclusa de gas --



inerte.

Ejemplo 1:

En una instalación como la representada en la fig. 1, y empleando ánodos de plomo, se electroliza un electro-
lito mixto de 50 % de tetraetilo de aluminio sódico y -
50 % de tetraetilo de aluminio potásico, a 100°C. Puede-
mantenerse una densidad de corriente de 60 A/dm² median-
te una tensión en los bornes de 7,5 voltios. Equivalente
mente a la cantidad de corriente pasante, se hacen en---
trar en la celda electrolítica 166 g de NaAl(C₂H₅)₄ por
26,8 A x hora. La mezcla de 81 g de tetraetilo de plomo
y 114 g de trietilo de aluminio, formada anódicamente y
difícilmente soluble en el electrolito, se acumula en la
parte inferior de la instalación, en H, y puede ser ex---
traída de allí de tiempo en tiempo. La amalgama de sodio
formada catódicamente, una vez que alcanza una concentra-
ción de sodio de 1 %, es retirada continuamente por Hg.
En una celda secundaria se extrae el sodio de la amalgama
hasta reducirlo a 0,2 %, y esta amalgama empobrecida de -
sodio, es conducida de nuevo continuamente a la celda --
electrolítica.

Por cada 26,8 amperios x horas, se obtienen 81 g -
de tetraetilo de plomo y 114 g de trietilo de aluminio -
(= 100 % de la teoría) y 23 g de sodio disuelto en el --
mercurio.

La separación del tetraetilo de plomo y el trieti-
lo de aluminio, se puede realizar de acuerdo con las --
prescripciones de la solicitud alemana de patente número
Z 6510 IVb/120, haciendo reaccionar la mezcla con un com-
puesto apropiado de trietilo alcoxi aluminio sódico y --

230209



destilando seguidamente.

Ejemplo 2

5 Se procede de igual modo que en el Ejemplo 1, pero empleando como electrolito, 90 % de tetraetilo de aluminio sódico con 10 % de trietilo deciloxi aluminio sódico. Se hace afluir trietilo deciloxi aluminio sódico a una -
10 velocidad adaptada al paso de corriente, a saber 294 g - por cada 26,8 amperios x hora pasados. Una mezcla de tetraetilo de plomo y dietilo deciloxi aluminio precipita en forma de capa difícilmente soluble y se deposita en -
el fondo del recipiente, en H, de donde puede ser extraída de tiempo en tiempo. De esta mezcla puede extraerse -
15 el tetraetilo de plomo mediante destilación a 1 mm Hg y 100° de temperatura del baño. El residuo es dietilo deciloxi aluminio puro, que con NaH y etileno puede ser --- transformado a 190° y 10 atm de presión de etileno, en - trietil o deciloxi aluminio sódico, utilizándose para una nueva electrolisis.

20 Con respecto a la amalgama de Na se procede de modo, que para un contenido de Na en el mercurio de 1,5 %, se extrae continuamente parte de la amalgama, sustituyéndola por otra más pobre en Na, de 0,2 % de sodio.

Ejemplo 3

25 En la instalación representada en la fig. 1 se procede a electrolizar con un electrolito de la composición $\text{NaF} \cdot 2 \text{Al} (\text{C}_2\text{H}_5)_3$, empleando un ánodo de aluminio. Al compás del paso de la corriente, se hace entrar desde arriba en la celda, tetraetilo de aluminio sódico fundido. La temperatura de la electrolisis es de 150°; para 20 ---
30 A/dm^2 , se precisa una tensión en los bornes de 3,5 vol---



tios. El trietilo de aluminio anódicamente formado, difícilmente soluble en el electrolito, precipita como capa superior, si se disponen esta vez las zonas de menor flujo en la parte superior de la instalación. Cada 26,8 amperios x horas, precipitan 152 gramos de trietilo de aluminio, de los cuales 38 g son de nueva formación.

Con respecto a la amalgama de sodio, se procede como ha sido descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se electroliza con el mismo electrolito que ha sido descrito en el Ejemplo 3, empleando ánodos de plomo a 70°. Equivalentemente a la cantidad de corriente pasada, se hace entrar por cada 26,8 A x horas, una mezcla de 156 g de fluoruro de trietilo de aluminio sódico y 166 g de tetraetilo de aluminio sódico en estado fundido. Para una tensión en los bornes de 5 voltios, se obtiene una densidad de corriente de alrededor de 10 A/dm². Del electrolito precipita tetraetilo de plomo puro, que se deposita en el fondo de la celda electrolítica en H, de donde puede ser retirado de tiempo en tiempo. De la celda electrolítica se extraen continuamente por cada 26,8 amperios x horas, 270 g de NaF. 2 Al (C₂H₅)₃, que se libera del tetraetilo de plomo disuelto mediante lavado con octano a 20°, y el compuesto libre de plomo, se mezcla con 24 g de NaH por cada 270 g y se calienta a 100° mientras se agita. El NaH se disuelve por completo. La mezcla de la reacción obtenida, consistente en 156 g de NaAl(C₂H₅)₃F y 138 g de NaAl(C₂H₅)₃ H se trata con etileno a 150° y 20 atm de presión, hasta que no se observe ya ningún descenso de presión. La mezcla de la reacción obtenida, con



2.9 (2.09)

sistente en 156 g de $\text{NaAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ y 166 g de tetraetilo de aluminio sódico, puede ser devuelta de nuevo a la celda electrolítica.

5 Una vez tratada la solución con octano, para separar el tetraetilo de plomo y reunido con el $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ precipitado directamente, se obtienen por cada 26,8 amperios x horas, 79 g de tetraetilo de plomo (= 98% de la teoría).

10 Un cuanto a la amalgama de sodio, se procede como ha sido descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

15 Se procede como ha sido descrito en el Ejemplo 1, empleando un ánodo de Mg. Anódicamente se forma un compuesto de la composición $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, que por ser difícilmente soluble, precipita en forma de capa superior. Allí puede ser extraído. Si se calienta bajo un vacío de 10^{-3} Torr a 100° , entonces destila casi todo el trietilo de aluminio. El residuo de la destilación se suspende en pentano seco y se separa el dietilo de magnesio insoluble, del pentano de lavado, mediante centrifugación. El poso del fondo, sólido, se seca a 80° en un vacío elevado de 10^{-3} Torr, una vez decantado el pentano. Se obtiene así dietilo de magnesio puro, libre de aluminio, a saber, 39 g por cada 26,8 amperios-horas (= 96,5% de la teoría).

Ejemplo 6

30 La instalación electrolítica es un sencillo recipiente cilíndrico, caldeable, en cuyo fondo se encuentra mercurio en una capa de p.e. 1 - 2 cm de alto. Por encima del mercurio se vierte tetraetilo de aluminio sódico

260209



fundido. En este electrolito está sumergido un paquete -
de placas de indio, dispuestas verticalmente unas al la-
do de otras. Estas placas pueden tener un grueso de p.e.
alrededor de 2 - 3 mm. La distancia entre ellas asciende
5 a aproximadamente 2 mm. Esta disposición de placas es --
conveniente, por que durante la electrolisis se desarro-
llan gases anódicamente, en pequeñas cantidades. Estos -
pueden escapar fácilmente hacia arriba por los intersti-
cios formados por el sistema de placas verticales. El pa-
10 quete se aproxima por abajo hasta unos pocos milímetros
por encima del mercurio. Se electroliza con una tensión
en los bornes de 4 voltios y densidades de corriente de
15 A/dm², a una temperatura de electrolisis de 125°. El
paquete de placas se va disolviendo a partir de los bordes
15 inferiores. El mercurio se transforma en amalgama de so-
dio cada vez más fuerte, y en la superficie del electro-
lito se acumula una mezcla de trietilo de indio y trieti-
lo de aluminio. Esta mezcla puede ser extraída de tiempo
en tiempo o continuamente. Al compás del paso de corrien-
20 te, se hace entrar en la celda electrolítica tetraetilo
de aluminio sódico fundido, a saber, 166 g por cada 26,8
amperios x hora. Cuando el mercurio ha alcanzado una con-
centración de sodio de alrededor de 0,3 %, hay que ex---
traer la amalgama de la celda electrolítica, bien sea de
25 tiempo en tiempo, o bien de manera continua, sustituyén-
dose por una amalgama más pobre en sodio. La amalgama de
sodio, se libera de éste en una celda secundaria hasta -
un pequeño contenido residual de sodio de aproximadamen-
te 0,1 %, pudiendo a continuación ser empleada nuevamen-
30 te como cátodo.



5 La mezcla obtenida de trietilo de indio y trietilo de aluminio es separada bajo vacío de 0,6 Torr y a una temperatura de 42° (medida en vapor), en trietilo de indio (destilado) y trietilo de aluminio (residuo de la destilación). El trietilo de aluminio se vuelve a transformar con NaH y etileno de 20 atm. de presión y a 180°, en tetraetilo de aluminio sódico. El rendimiento de trietilo de indio, es de 58 g por cada 26,8 amperios x hora (= 86,5 % de la teoría).

10 Ejemplo 7

Se procede de acuerdo con el Ejemplo 6, utilizando placas de antimonio como ánodos. La mezcla obtenida de trietilo de antimonio y trietilo de aluminio, se calienta bajo un vacío de 15 Torr a 90° (medido en el líquido). Con ello destila el trietilo de antimonio por completo. El destilado contiene pequeñas cantidades de trietilo de aluminio. El trietilo de antimonio puede ser purificado mediante una sencilla destilación en vapor de agua. El $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ no reacciona con agua.

20 Rendimiento de $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$: 70 g por cada 26,8 amperios x hora (= 100 % de la teoría).

25 Hay que hacer observar todavía, que debido a la sensibilidad para el agua y el aire del electrolito y de la mayor parte de los productos de la reacción, todas las operaciones deben ser realizadas bajo exclusión de humedad, en atmósfera inerte, p.e. una atmósfera de nitrógeno o de argon.

Ejemplo 8

30 Se electroliza en la instalación descrita en el Ejemplo 1, empleando un electrolito mixto de 50 % en mo-



les de tetraetilo de aluminio potásico y 50 % de tetraetilo de aluminio sódico. Como ánodos se emplea estaño. Se electroliza con una tensión en los bornes de 3,5 voltios y una densidad de corriente catódica de 15 A/dm² a 90°. La mezcla de tetraetilo de Sn (30 % en peso) y trietilo de aluminio, que precipita en forma de capa inferior difícilmente soluble, se separa mediante destilación en una columna Vigreux de 50 cm. El tetraetilo de estaño (punto de ebullición 64° a 10 Torr) se destila y el trietilo de aluminio queda como residuo, siempre que en la destilación no se elija la temperatura del baño superior a 90°.

Rendimiento de Sn(C₂H₅)₄ : 50 g por cada 26,8 amperios x hora (= 85 % de la teoría).

15 Ejemplo 9

Se procede de acuerdo con el Ejemplo 8, utilizando talio como ánodo. Durante la electrolisis hay que cuidar de que la concentración de sódio en el mercurio, no sobrepase 0,1 - 0,15 %. Se retira de la celda electrolítica una parte de la amalgama, aproximadamente al 0,15 %, y se sustituye por mercurio puro.

25 La fase inferior de trietilo de talio y trietilo de aluminio, difícilmente soluble, se calienta bajo un vacío de 10⁻³ Torr a 60 - 65° (medido en el líquido). Con ello se destila el Tl(C₂H₅)₃ y el trietilo de aluminio permanece como residuo de la destilación.

El rendimiento de Tl(C₂H₅)₃ asciende a 85 g por cada 26,8 amperios x hora (= 88% de la teoría).

Ejemplo 10:

30 Se procede de acuerdo con el Ejemplo 8, empleando

260209



bismuto como ánodo. Se electroliza hasta una concentra-
ción del sodio en el mercurio de alrededor de 1 % susti-
tuyendo entonces la amalgama de sodio, por mercurio puro
o una amalgama más pobre en sodio. La mezcla producida -
5 de trietilo de bismuto y trietilo de aluminio, que es di-
fícilmente soluble en el electrolito, se separa mediante
destilación a 1 Torr. A 48° (medido en el vapor), se des-
tila el trietilo de bismuto, mientras el trietilo de alu-
minio queda como residuo de la destilación. Rendimiento
10 de trietilo de bismuto por cada 26,8 amperios x hora: 89
g (= 89% de la teoría).

Ejemplo 11

Para la obtención de dietilo de mercurio se em-
plea convenientemente la siguiente sencilla disposición
15 de ensayo: El recipiente exterior puede ser p.e. el ci-
lindro de vidrio descrito para el trabajo con ánodos me-
tálicos sólidos en el Ejemplo 6. La masa de mercurio si-
tuada en el fondo del recipiente dentro de un cilindro de
vidrio de aproximadamente 2 cm de altura, se subdivide -
20 mediante la inserción de un segundo recipiente (de mate-
rial aislante, p.e. vidrio), en una masa de mercurio in-
terior de sección transversal circular, y una exterior, -
de sección transversal de forma de anillo. El mercurio, -
que en el recipiente interior está algo más alto que en
25 el exterior, se halla aislado eléctricamente del exte-
rior, y sirve de ánodo. El anillo de mercurio exterior sir-
ve de cátodo. Muy próximo a la superficie del mercurio -
gira un agitador, que renueva constantemente el electro-
lito de encima de la superficie. Convenientemente se eli-
30 ge el cilindro de vidrio exterior de la instalación elec



trolizante con un diámetro de unos centímetros mayor que el recipiente de mercurio exterior, de modo que aquí pueden formarse en el electrolito zonas libres de corriente, en las que puede depositarse la fase segunda, difícilmente soluble, consistente en dietilo de mercurio y trietilo de aluminio, de donde puede ser extraída de tiempo en tiempo o de manera continua.

Se electroliza con un electrolito mixto de 70 % en moles de $KAl(C_2H_5)_4$ y 30 % en moles de $NaAl(C_2H_5)_4$ a 80° y se agrega $NaAl(C_2H_5)_4$ al compás del paso de la corriente. La amalgama de sodio, que se forma catódicamente, se substituye, a más tardar cuando tiene un contenido de sodio de 1,3 %, por otra amalgama más pobre en sodio o por mercurio. La mezcla de dietilo de mercurio y trietilo de aluminio obtenida como fase segunda, se calienta a 60° - bajo un vacío de 10^{-3} Torr. Con ello se destila todo el dietilo de mercurio y se obtiene trietilo de aluminio, libre de mercurio, como residuo de la destilación.

Rendimiento: 120 g de $Hg(C_2H_5)_2$ por cada 26,8 amperios x hora (= 93% de la teoría).

N O T A

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:

1.) Un procedimiento para la obtención de alcoholos del berilio, magnesio, mercurio o de metales de los



grupos principales 3º al 5º del sistema periódico, mediante la electrolisis de compuestos aluminio-orgánicos, caracterizado por electrolizarse compuestos de la fórmula general $\text{Me} \left[\text{AlR}_3\text{R}' \right]$, donde R significa radicales alcoholo, R' un radical alcoholo, alcoxi, cicloalcoxi o aroxi, o bien fluor, y Me, sodio, potasio o mezclas de sodio y potasio, en ánodos del metal del que se desean obtener los alcoholos, y un cátodo de mercurio, a intensidades de corriente superiores a 2 A/dm^2 .

2.) Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por trabajarse con un electrólito, que contiene adicionalmente compuestos de la fórmula general $\text{AlR}_2\text{R}'$, donde R significa radicales alcoholos y R', un radical alcoholo, alcoxi o aroxi.

3.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por emplearse compuestos con radicales alcoholos iguales.

4.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3, caracterizado por emplearse eteratos o trialcoholaminatos de los trialcoholos de aluminio.

5.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por trabajarse con compuestos de las fórmulas generales indicadas, donde R significa radicales alcoholo primarios de cadena recta con 2 a 6 átomos de carbono, R' un radical alcoholo primario de cadena recta con 2 a 6 átomos de carbono, un radical alcoxi de la fórmula general OR'' con 2 a 20, o fluor, y Me, sodio o una mezcla de sodio y potasio con hasta aproximadamente 80 % de potasio.

6.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones



1952

ciones 1 a 5, caracterizado por que como electrólitos se emplean compuestos de las fórmulas generales $MeAlR_4$, -- $MeAlR_3OR''$, $NaF.AlR_3$, $NaF.2AlR_3$ y/o sus mezclas.

5 7.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por emplearse ánodos de magnesio, mercurio, aluminio o plomo.

10 8.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que los compuestos de alcohuo metal obtenidos a partir del metal anódico, son -- separados de los productos de descomposición del electrólito y contienen aluminio y que se producen en el ánodo, por medio de destilación, preferiblemente en el vacío, o mediante separación por capas.

15 9.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la electrólisis se -- lleva a cabo hasta una concentración del sodio en la -- amalgama de sodio, de alrededor de 1,5 % de peso de sodio, sacándose la amalgama del dispositivo electrolizador.

20 10.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que la amalgama de sodio retirada de la celda de la electrólisis, se libera al me -- nos parcialmente, de su contenido de sodio, para recuperar el mercurio.

25 11.) Un procedimiento en ciclo para la obtención -- de alcoholos metálicos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que un electrólito que con -- tiene compuestos de la fórmula general $Me [AlR_3R']$ y, -- dado el caso, AlR_2R' , se electroliza en ánodos del metal, cuyos alcoholos se desea obtener, y un cátodo de mercurio, --
30 y por que la amalgama de sodio que se forma, se retira --

26 02 09



5 continuamente del recipiente de la electrólisis, liberán-
dose al menos parcialmente de su contenido de sodio en -
una segunda electrólisis (electrólisis secundaria), para
ser devuelta nuevamente a la electrólisis primaria a --
10 efectos de obtener los alcohilos metálicos, mientras que
del electrólito se separan los alcohilos metálicos forma-
dos y los productos de la descomposición del electrólito,
que contienen aluminio, separándolos entre sí, después -
de lo cual se vuelven a transformar los productos de des-
15 composición que contienen aluminio, junto con el sodio -
de la electrólisis secundaria de la amalgama de sodio, -
en los compuestos electrolíticos descompuestos durante la
electrólisis, ello mediante un tratamiento con hidrógeno
y olefinas fuera del dispositivo electrolizador, siendo
20 devueltos en esta forma a la electrólisis primaria.

12.) Un procedimiento cíclico para la obtención de
alcohilos metálicos de acuerdo con las reivindicaciones
1 a 10, caracterizado por que la electrólisis se lleva a
cabo con un electrólito, que contiene los compuestos --
20 $\text{NaF} \cdot \text{AlR}_3$ (compuesto al 1 : 1) y $\text{NaF} \cdot 2\text{AlR}_3$ (compuesto al
1 : 2), retirándose del electrólito partes que son libe-
radas del compuesto alcohilo metálico, formado del metal
anódico, después de lo cual, fuera ya del dispositivo --
electrolizador, se forma a partir del compuesto al 1 : 2,
25 mediante tratamiento con sodio, hidrógeno y olefinas, el
compuesto al 1 : 1 y el compuesto de la fórmula NaAlR_4 -
en igual cantidad que durante la electrólisis se ha for-
mado el compuesto al 1 : 2 a partir del compuesto al 1 :
1, a continuación de lo cual se devuelve el electrólito
30 así tratado, a la celda de la electrólisis.



13.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por trabajarse con densidades de corriente de 5 a alrededor de 100 A/dm^2 .

5 14.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por trabajarse a temperaturas de alrededor de 100 hasta aproximadamente 160°C .

15.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado por trabajarse con tensiones en los bornes de alrededor de 1 a 5 voltios.

10 16.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado por trabajarse con separaciones de electrodos entre el ánodo y el cátodo, de pocos milímetros.

15 17.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado por que en la formación de compuestos de alcohilos metálicos, que son más ligeros que el electrólito, se trabaja con un ánodo, que contiene el metal a transformar en el compuesto alcohílico, en forma de un manojo de placas con intersticios suficientes (p.e. de algunos mm) entre las diversas placas, de modo que el alcohilo metálico formado y pequeñas cantidades de productos de la reacción gaseiformes, generados anódicamente, pueden desplazarse hacia arriba por entre las placas.

25 18.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado por que en la obtención de compuestos de alcohilos metálicos, que se hunden en el electrólito, se trabaja con un electrólito fluyente, de modo que al fluir éste por encima de la superficie de mercurio, arrastra consigo los compuestos de alcohilos -

30



metálicos que van cayendo, depositándose éstos en una -
parte de la instalación, en la que sustancialmente no hay
corriente.

5 19.) Un procedimiento de acuerdo con las reivindi-
caciones 1 a 18, caracterizado por que se electroliza ba-
jo vacío.

20.) Un procedimiento para la obtención de alcohó-
los.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,
representado en los seis dibujos que se acompañan y
para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid,



Fig. 1a

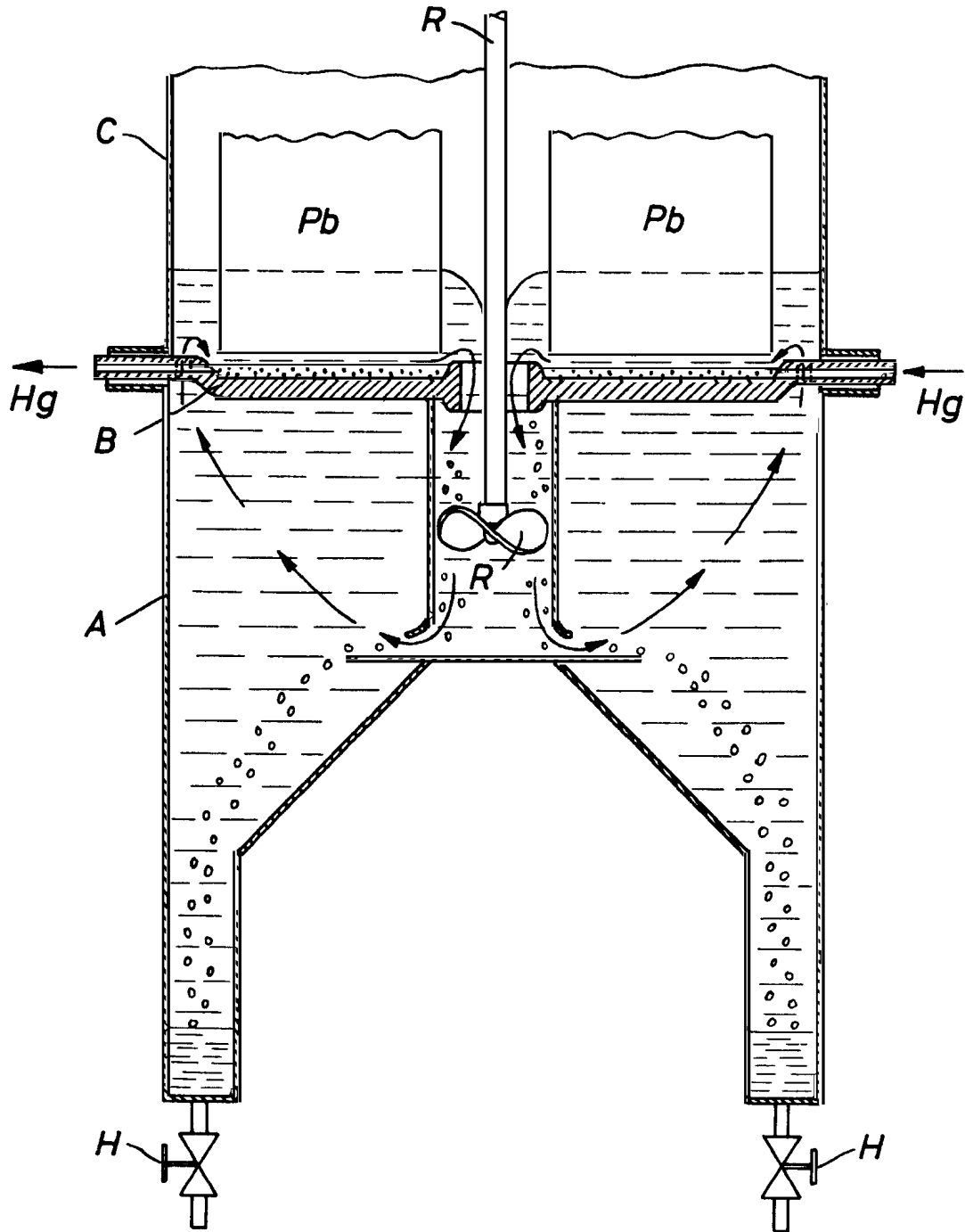




Fig.1b

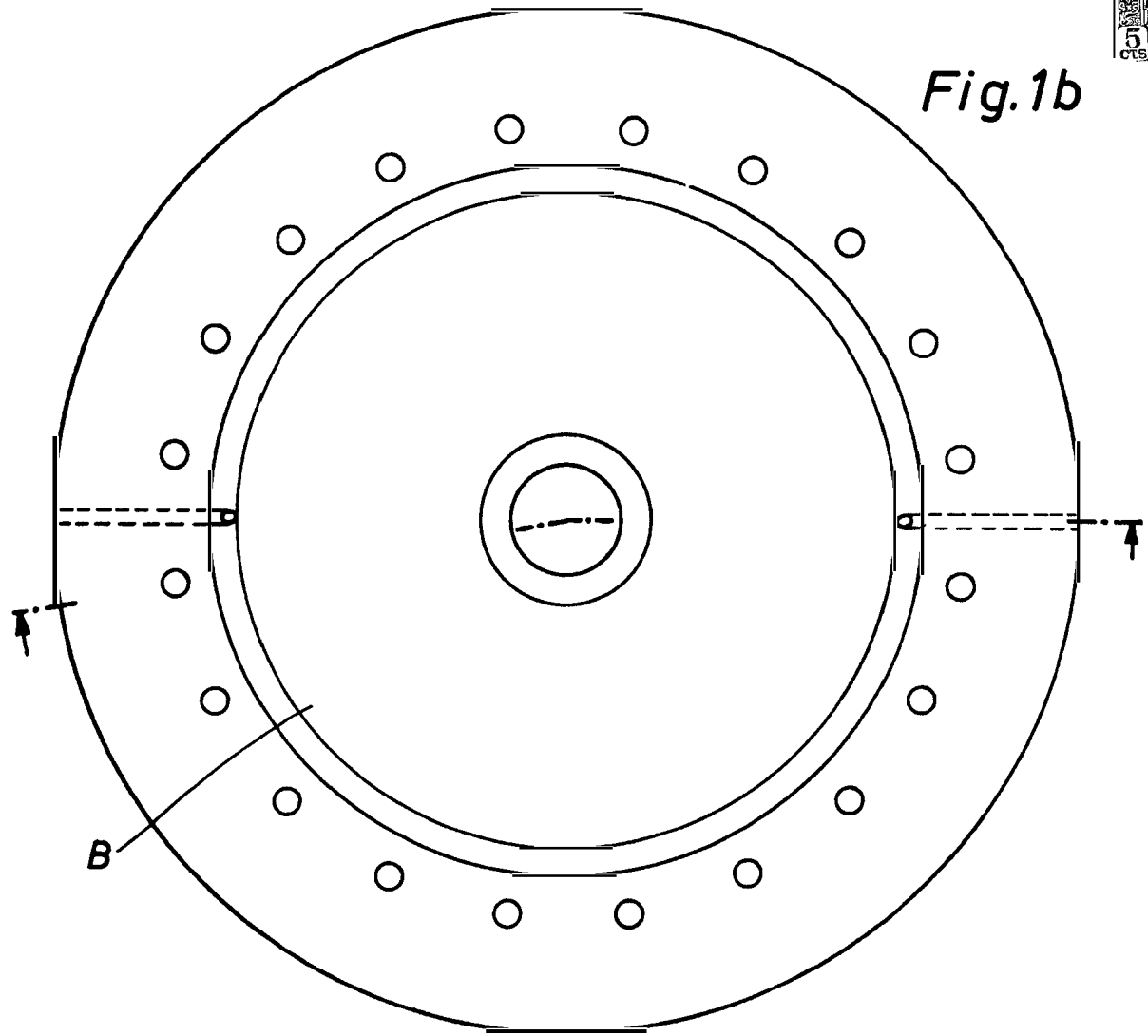


Fig.1c

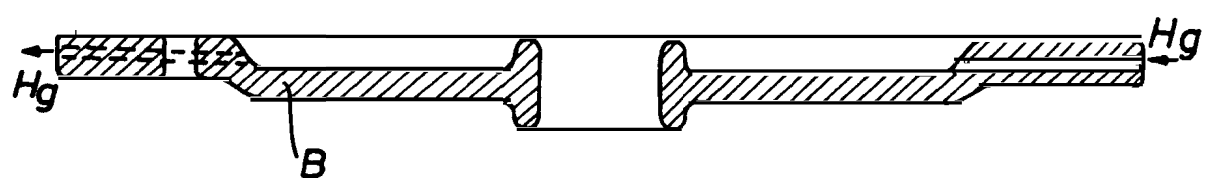
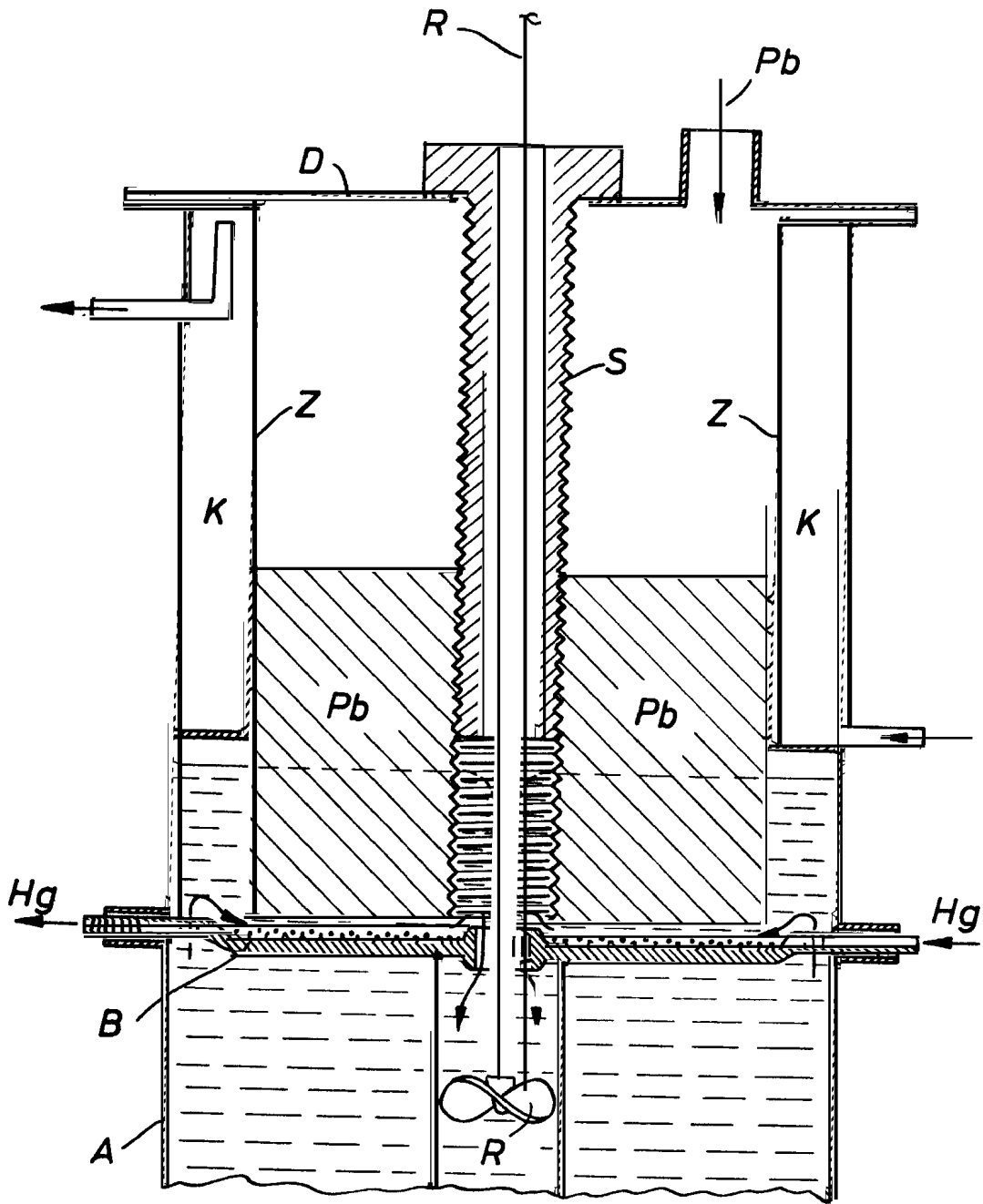


Fig. 2



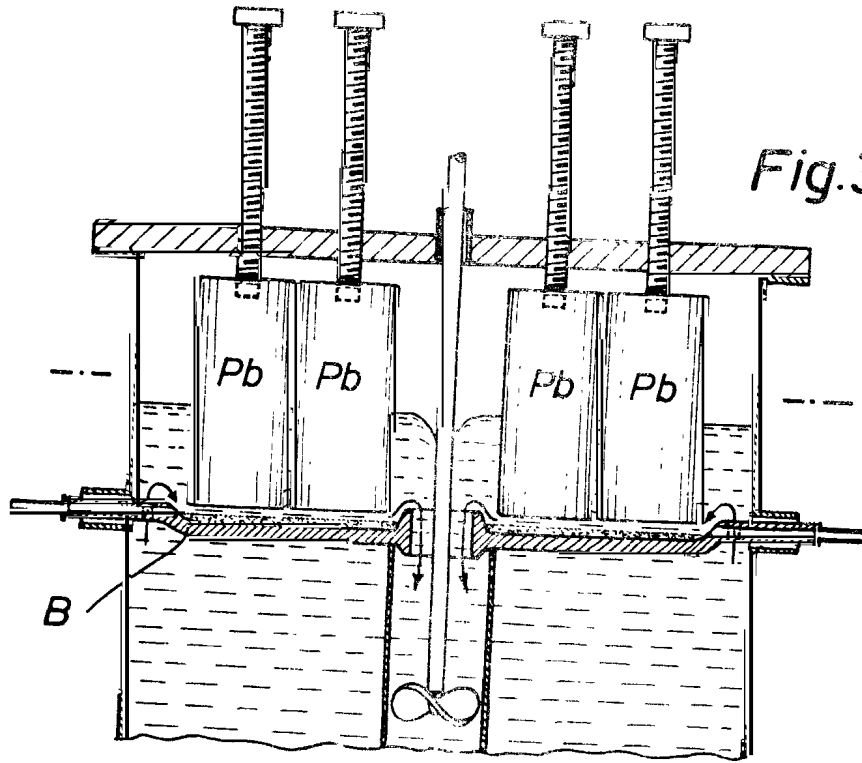


Fig. 3a

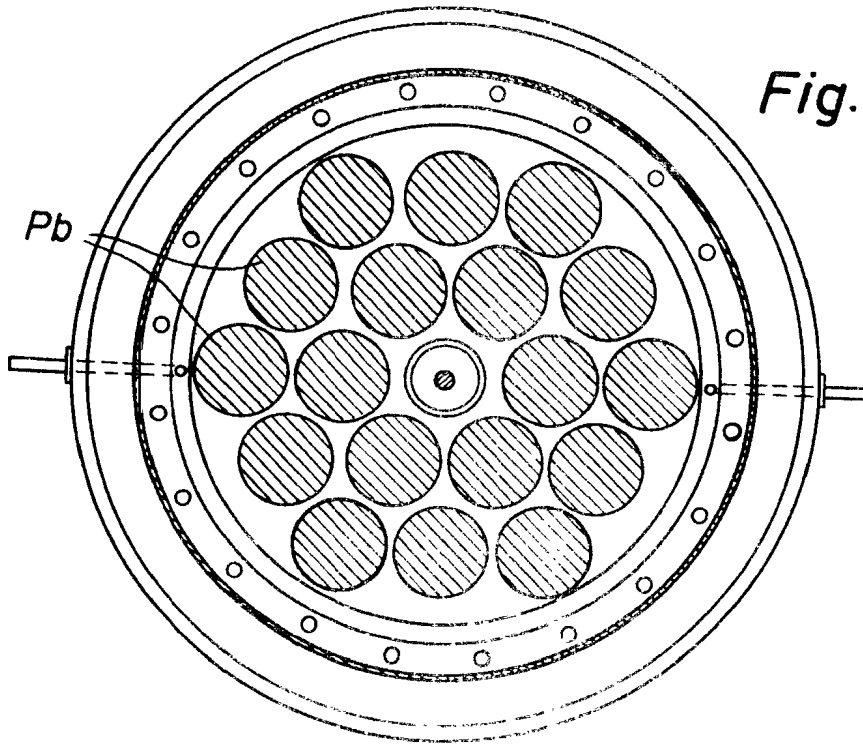


Fig. 3b

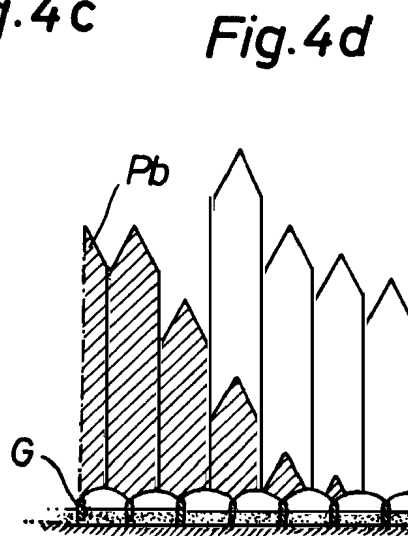
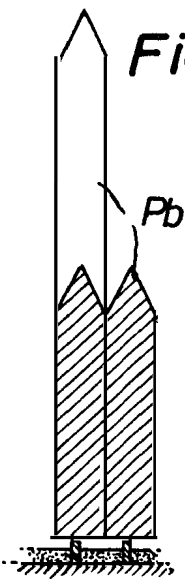
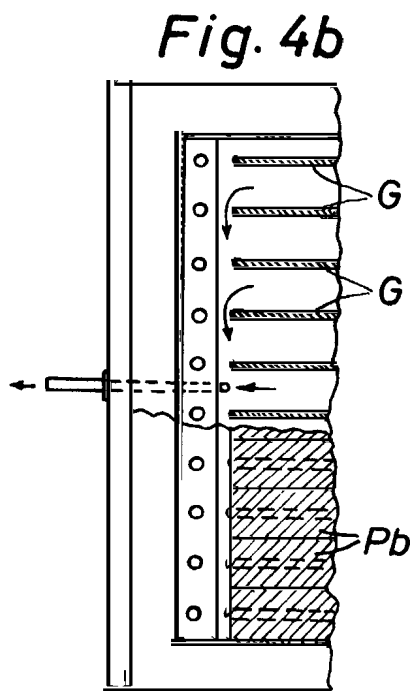
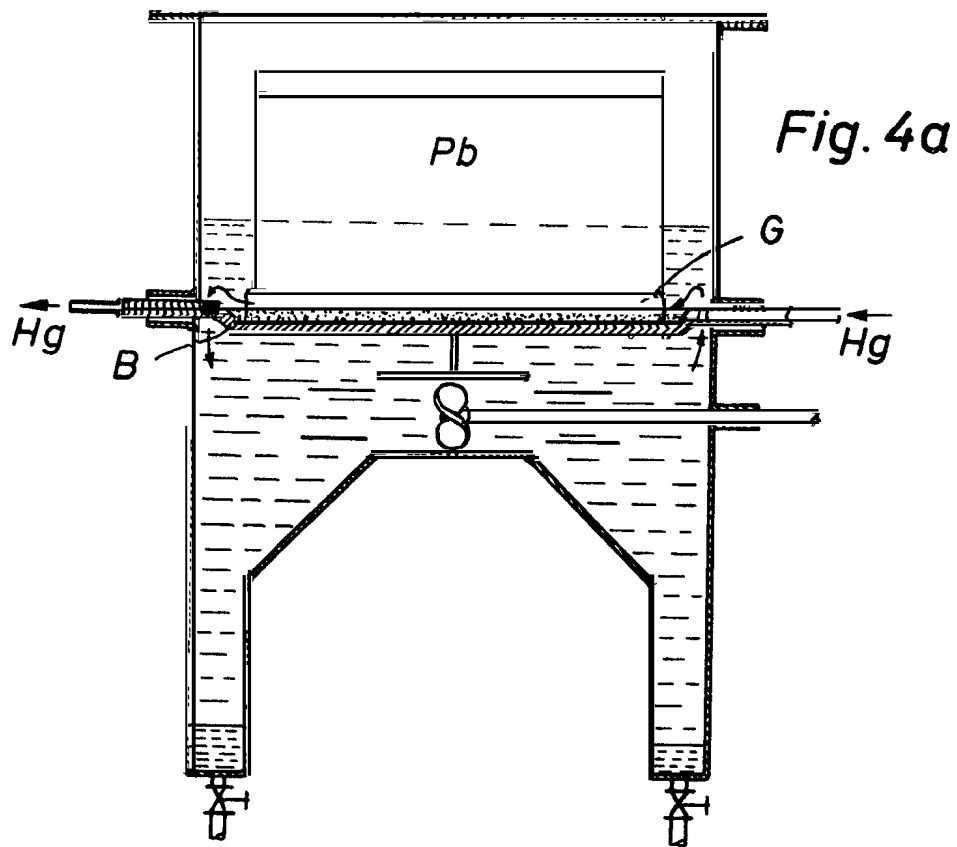




Fig. 5b

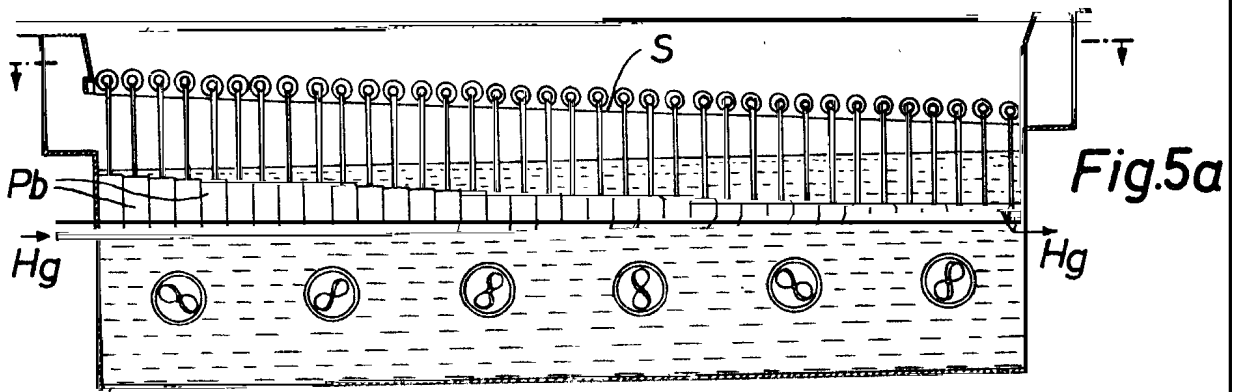
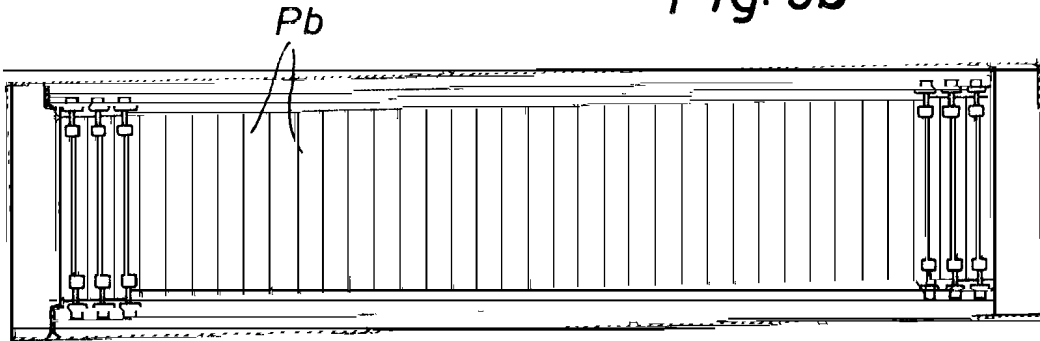


Fig. 5a

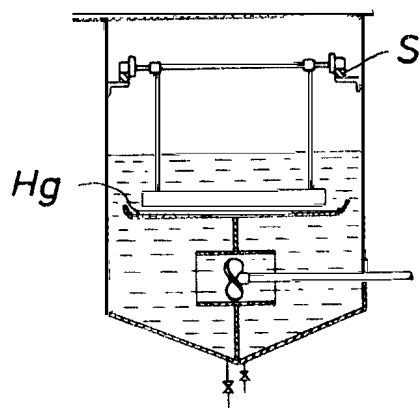


Fig. 5c