

348-26

30



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: THE CINCINNATI MILLING MACHINE COMPANY

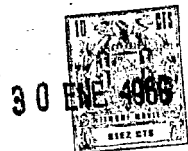
RESIDENCIA: Cincinnati, Ohio, EE. UU.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION
ELECTROLITICA DE UNA SOLUCION DE UNA
SAL DE UN ION METALICO POLIVALENTE"

Prioridad: Patente estadounidense n.º 616.377 del 15-2-67.

IG.

-1-



PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION ELECTROLITICA

1 El procedimiento se refiere a la oxidación electroli-
tica de soluciones de sales de talio (I) o cerio (III) a
sus respectivos estados de oxidación talio (III) o cerio
5 (IV), por paso de la solución que se va a oxidar en primer
lugar a través del compartimiento catódico de una célula
electrolítica dividida y a continuación a través del com-
partimiento anódico de la célula, al tiempo que se pasa si-
multáneamente una corriente eléctrica entre los electrodos,
10 estando dividida la célula por una membrana permeable al
agua.

Esquemas

15 La Figura I es una representación gráfica que muestra
el curso tanto de la oxidación como de la reducción de so-
luciones de sulfato de talio cuando se las somete a electro-
lisis en una célula individual. Las Figuras II, III y IV
son representaciones esquemáticas de diversas células pro-
totipo. Todos los esquemas se describirán con minuciosidad
en conexión con una descripción más detallada del invento.

20 Se ha propuesto utilizar soluciones de sales talio
(III) o de cerio (IV) como agentes oxidantes de compuestos
orgánicos, así por ejemplo, el empleo del acetato de ta-
lio (III) [U.S. 2.927.131 , sulfato de talio (III) U.S.
3.048.636], o sulfato de cerio (IV) R. Ramaswamy et al.,
25 Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1751 (1962); W.S. Trahanovsky
y L.B. Young, J. Chem. Soc., 1965, 5777; J. Am. Chem. Soc.,
31, 2033 (1966), pero hasta el presente invento no se ha
descrito ningún método que proporcione una forma eficiente
y económicamente factible de reoxidar con un elevado porcen-
30 taje de conversión los iones de valencias inferiores que se

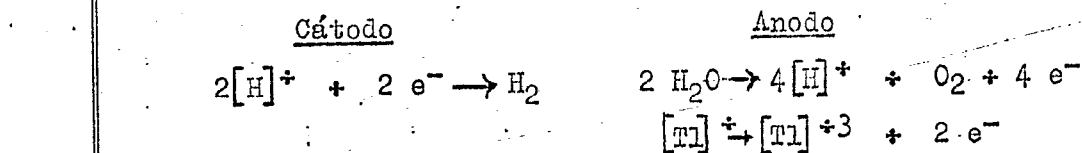
30 FEB 1968



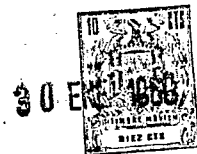
1 forman concomitantemente, a saber, talio (I) o cerio (III),
 a sus estados de valencia superiores, de forma que puedan
 volver a utilizarse en la oxidación de nuevas cantidades de
 materias orgánicas.

5 Los problemas y deficiencias de las técnicas antiguas,
 así como las ventajas del invento actual, se pueden compren-
 der con más facilidad examinando la Figura I y los datos re-
 sumidos en ella, los cuales se obtuvieron de la siguiente
 manera:

10 Se sumergió un cátodo constituido por una lámina de
 platino platinada con una superficie de 4 pulgadas² (25,8
 cm²) y un ánodo formado por una lámina de platino brillante
 con una superficie de 8 pulgadas² (51,6 cm²) en 200 ml de
 una solución acuosa agitada mecánicamente de sulfato de ta-
 15 lio (I) que contenía 0,07 iones-g de [Tl]⁺ y 0,24 iones-g
 de [SO₄]⁻² y se inició la electrolisis utilizando una in-
 tensidad de corriente de 2,5 amperios. La electrolisis se
 interrumpió periódicamente y se sacaron muestras de la so-
 lución acuosa para analizar su contenido en talio (I). Por
 20 inspección de la Figura I se observa que los porcentajes de
 conversión se estabilizan en las proximidades del 55-60 %
 de talio (III) y después permanecen constantes. (Incidental-
 mente, el rendimiento de la corriente en la electrolisis
 desciende desde un valor inicial del 75 % a un valor final
 25 del 12 %, siendo el rendimiento global del 34 %). De acuerdo
 con esto se puede suponer que además de las siguientes reac-
 ciones en los electrodos:



30



1 puede ocurrir también en el cátodo la reducción del ión talio (III) generado electrolíticamente, es decir, $[Tl]^{+3} + 2 e^{-} \rightarrow [Tl]^{+}$.

5 Esta hipótesis se confirmó mediante una demostración complementaria en la que se electrolizaron, bajo esas mismas condiciones 200 ml de una solución acuosa de sulfato de talio (III) que contenía 0,07 iones-g de $[Tl]^{+}$ y 0,24 iones-g de $[SO_4]^{-2}$. En la curva B de la Figura I se resumen los datos resultantes. Es evidente que si se desea lograr una conversión elevada y rápida de talio (I) a talio (III) con una eficiencia de corriente interesante desde un punto de vista económico, deberá evitarse, o al menos reducirse notablemente, la perjudicial reducción del talio (III) que tiene lugar en el cátodo.

15 Uno de los fines de este invento es superar este problema y las deficiencias de las técnicas anteriores y proporcionar un procedimiento nuevo y económico de reoxidación del talio (I) y cerio (III) desde sus estados inferiores a sus estados superiores de valencia.

20 Un objeto más específico de este invento es suministrar un método para la reoxidación electrolítica de soluciones de sales de talio (I) o de cerio (III) de tal modo que no se introducen en estas soluciones materiales perjudiciales o indeseables, ni se alteran las concentraciones de los iones de forma que las concentraciones deseadas de éstos no puedan restablecerse fácil ni económicamente.

25 Más adelante irán apareciendo otros objetos y ventajas de este invento.

30 De acuerdo con este invento se ha comprobado que se pueden lograr estos objetos y obtener conversiones elevadas



1 de los estados inferiores a los estados superiores de valen-
cia de iones metálicos polivalentes introduciendo la solu-
ción que se va a oxidar en primer lugar en el compartimiento
catódico y a continuación en el compartimiento anódico de una
5 célula electrolítica dividida, en la que el compartimiento
anódico se halla separado del catódico por un diafragma o
membrana permeable al agua que:

10 1) sirve para impedir la migración de los iones de va-
lencia superior, iones oxidados, desde el comparti-
miento anódico al catódico y además, al ser permea-
ble el agua, permite el paso, esencial, de los io-
nes hidrógeno que transportan la corriente a través
de la membrana en la misma dirección, y

15 2) impide la mezcla del hidrógeno gaseoso liberado en
el cátodo con el oxígeno liberado en el ánodo mez-
clas que son peligrosamente explosivas.

En la práctica de este invento se ha comprobado que en-
tre los materiales que se pueden seleccionar para que actúen
como membranas adecuadas se encuentran las resinas cambiado-
20 ras aniónicas o catiónicas reforzadas, por ejemplo las descri-
tas en las patentes estadounidenses 2.962.454 y 2.800.445,
fieltros de microfibra de vidrio del tipo suministrado por
la Gelman Instrument Company para la cromatografía en capa
fina, y membranas microporosas modificadas hidrofílicamente
25 de poli(propileno) o de poli(tetrafluoroetileno), tales co-
mo las suministradas por Bel-Arts Products, Inc. y por Chem-
plast, Inc.

30 En general el material de los electrodos, bajo las con-
diciones en que va a usarse, deberá poseer una resistencia
elevada frente al ataque químico, y, en el caso del cátodo,



1 deberá proporcionar una sobretensión de hidrógeno lo sufi-
cientemente baja para provocar preferentemente el desprendi-
miento de hidrógeno en vez de la reducción del ión metálico
a su estado de valencia cero, mientras que en el caso del
5 ánodo, deberá producir una sobretensión de oxígeno lo sufi-
cientemente elevada para que permita una oxidación aprecia-
ble de los iones metálicos en competencia con el desprendi-
miento de oxígeno y/o, mediante la acción intermedia de al-
gunos agentes químicos adecuados fuertemente oxidantes, v.g.
10 dióxido de plomo u oxígeno activado quimioadsorbido, que se
generan concomitantemente en la interfase solución-ánodo en
las condiciones de la electrolisis. Por lo tanto, son mate-
riales adecuados para el cátodo el platino platinado y el
titanio platinado y para el ánodo, materiales como platino
15 platinado o brillante, titanio platinado y plomo.

 A fin de comprender con mayor facilidad este invento
se ilustra y describe haciendo referencia a los esquemas si-
guientes, en los que las Figuras II, III y IV representan
diagramas de diversas células prototipo.

20 La Figura II es una célula de circulación por gravedad
en la que se hace circular el líquido, que penetra en la cé-
lula a través del tubo "A", mediante presión hidrostática
en forma de corriente continua a través del compartimiento
catódico y desde allí (via el conducto "C") a la base del
compartimiento anódico de la célula en donde asciende a lo
25 largo del ánodo y finalmente sale de la célula a través del
tubo situado en E. El hidrógeno desprendido en el cátodo su-
be contra la corriente descendente del líquido y abandona
este compartimiento a través de una abertura situada en la
parte superior, en tanto que el oxígeno que se desprende en
30



1 el ánodo asciende juntamente con el líquido y deja este com-
partimiento a través de otra abertura.

5 En las Figuras III y IV se muestran dos versiones de
células con circulación forzada, la primera de las cuales
se ha diseñado para trabajar horizontalmente y la segunda
verticalmente. En estas células la solución que se desea oxi-
dar se bombea hacia el compartimiento catódico mediante un
tubo situado en "A". La solución atraviesa este compartimiento
10 y, junto con el hidrógeno liberado, deja este compartimiento
en "B" y se lleva mediante el conducto "C" a una cámara de
compensación en donde el hidrógeno sale a través de una abor-
tura. La solución, exenta ya de hidrógeno, pasa por el con-
ducto "C" a una bomba que fuerza a entrar la solución en el
compartimiento anódico de la célula en "D". La solución, jun-
15 to con el oxígeno liberado anódicamente al que arrastra,
atraviesa el compartimiento anódico abandonándolo en "E" y
pasa a una segunda cámara de compensación en donde se da sa-
lida al oxígeno y la solución oxidada de la sal del ión me-
tálico polivalente pasa al uso para el que se la destina.

20 Debe entenderse que las células sencillas del tipo mos-
trado en las Figuras II, III y IV, puede disponerse ventajo-
samente según montajes más complejos, bien en paralelo o en
serie, de tal forma que cada célula componente actúa como
una unidad modular dentro del conjunto. En la Figura V se
25 muestra uno de estos conjuntos en el que se dispone en para-
lelo un grupo de cinco células de circulación forzada como
unidades modulares de una pila o montón. Es posible una nue-
va elaboración de los principios básicos utilizando dos o
más pilas en serie, funcionando cada una con una densidad de
30 corriente particularmente ventajosa y/o un material de elec-



1 trodos determinado y efectuándose en cada una la oxidación
en distintas etapas de conversión (v.g. 0-20 %, 20-40 %,
etc), de forma que se logra un resultado económico global
óptimo del proceso. Además, cuando se utiliza una serie de
5 pilas es posible alcanzar un determinado grado de transfor-
mación en una pila individual, reciclando la solución a tra-
vés de los compartimientos anódicos de esa pila, pero sacando
una fracción de la solución y pasándola a la etapa siguiente.
En una serie de pilas de este tipo debe entenderse que el
10 flujo de la solución va siempre de compartimiento catódico a
compartimiento catódico y de compartimiento anódico a com-
partimiento anódico, excepto en la última de las pilas de la
serie en donde el flujo pasa del compartimiento catódico al
anódico.

15 Se ha comprobado en la práctica que es preferible el
funcionamiento continuo de estas células de circulación for-
zada y que se mejora si se insertan entre los electrodos y la
membrana separadores (y en el caso de células de circulación
por gravedad, según se ilustra en la Figura II, también entre
20 los electrodos y las paredes exteriores de la célula), mallas
o rejillas de materiales químicamente inertes y no conducto-
res. Por ejemplo se ha comprobado que son útiles secciones
de fieltros de poli(etileno) o poli(tetrafluoretileno) simi-
lares geométricamente a las mallas metálicas foraminadas uti-
lizadas en los listones yeseros, y en células de circulación
25 forzada son particularmente adecuados para este fin los es-
paciadores de trayectoria sinuosa, como por ejemplo los del
tipo descrito en la patente estadounidense 2.891.899 y des-
tinados a aplicaciones de electrodiálisis. Su empleo sirve
30 para asegurar un buen contacto del líquido en circulación

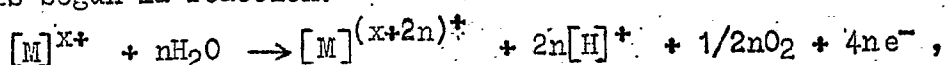


1 con el electrodo, para mantener el flujo en la dirección
adecuada a través de los compartimientos de la célula y pa-
ra impedir que se formen en ellos bolsas estacionarias de
gas o líquido.

5 En cualquier procedimiento químico de fabricación en
el que se utilizan y reutilizan repetidamente soluciones
de sales de iones metálicos polivalentes como agentes oxi-
dantes, es muy de desear que las concentraciones de los io-
nes metálicos y de los aniones ácidos que los acompañan se.
10 mantengan dentro de ciertos límites. Por ejemplo si se em-
plea una solución de sulfato de talio (III) para oxidar es-
tireno a fenilacetaldehído, las concentraciones de los io-
nes talio y sulfato deberán mantenerse a niveles tales que
el talio (I) no precipite como sulfato de talio (I) o como
sal compleja con el sulfato de talio (III), ni el talio
15 (III) precipite como óxido insoluble en el caso de que la
concentración de iones sulfato se hiciera demasiado baja.
Ello se logrará siempre que se mantengan concentraciones
suficientemente elevadas del ión talio para que la oxida-
ción transcurra lo más rápidamente posible en un equipo de
20 tamaño determinado y mínimo. De acuerdo con esto, cualquier
procedimiento que se utilice para reoxidar el ión metálico
a su estado superior de valencia deberá realizarse así, de
forma tal que no se introducen subproductos dañosos o per-
judiciales, e incluso permita mantener o restablecer las
25 concentraciones deseadas del ión metálico y del anión ácido
que lo acompaña económica y eficientemente. Este desidera-
tum se logra en forma satisfactoria en el presente invento
mediante un procedimiento en el que se utiliza una célula
electrolítica dividida por membranas, en donde la solución
30



1 de la sal metálica polivalente que se desea oxidar circula
en forma continua, primero a través del compartimiento cató-
dico de la célula y a continuación a través del compartimen-
to anódico, añadiéndose agua suficiente en un punto adecua-
5 do del ciclo que compense la pérdida de ésta por electroli-
sis según la reacción:



en donde M es el ión metálico polivalente y n un número ente-
ro.

10 Los ejemplos siguientes ilustrarán nuevamente la rea-
lización del invento.

EJEMPLO 1

La célula electrolítica utilizada fue una célula de
circulación por gravedad de dimensiones: 7 pulgadas de altu-
15 ra (17,8 cm). 3 pulgadas de anchura (7,6 cm) y 3/4 de pulga-
da de espesor (1,9 cm), similar a la representada en la Fi-
gura II, con la excepción de que en lugar del conducto "C"
se efectuó un par de pequeñas aberturas en la base de la mem-
brana divisoria (una membrana cambiadora de anión Ionics
20 111-BZL-065) para permitir el paso de la solución desde el
compartimiento catódico al compartimiento anódico. En el
compartimiento catódico de esta célula se insertó un trozo
de lámina de platino platinado que medía 6" de largo (14,6
cm) por 1 1/2" de ancho (3,8 cm) intercalado entre un par de
25 rejillas de plástico, teniendo cada una de éstas un espesor
de aproximadamente 3/8" (0,91 cm) y una longitud y anchura
suficientes para llegar de lado a lado y de fondo a tope
del compartimiento. En el compartimiento anódico se intro-
dujo un emparedado similar con la excepción de que en este
30 caso el platino no se había platinado. Los dos electrodos



1968

1 se conectaron a una fuente eléctrica y se introdujeron en
la célula 125 ml de una solución acuosa que contenía 0,344
iones-g de $(Tl)^+$ y 1,20 iones-g de $(SO_4)^{-2}$ por litro. Se
5 aplicó a los electrodos una corriente de 5 amperios y simul-
táneamente se agregó gota a gota al compartimiento catódico
de la célula una solución adicional de sulfato de talio (I)
a una velocidad de 2,6 ml por minuto lo que dió lugar a que
la solución rebosara cerca de la parte superior del compar-
10 timiento anódico de la célula. Se prosiguió la electrolisis
de este modo durante un total de 150 minutos, recogién-
dose la solución efluente separadamente para los intervalos de
tiempos 0-50 minutos, 50-100 minutos y 100-150 minutos. Se
comprobó que los efluentes recogidos durante el segundo y
15 tercer intervalos, que son representativos del proceso en
una operación continua, poseían el 85 % y el 87 % de su con-
tenido en talio en estado trivalente, lo que corresponde a
un rendimiento de corriente del 45 % y 46 % respectivamente.

20 En la tabla siguiente se resumen los datos del ejemplo
anterior (bajo el encabezamiento 1c) con tres ejemplos rela-
cionados en donde los 1a y 1b demuestran en qué grado son
afectados la conversión y el rendimiento del proceso cuando
se altera la intensidad de corriente, en tanto que el ejem-
plo 1d muestra la reproducibilidad de las experiencias.

25

30

TABLA I

		Número del Ejemplo			
		1a	1b	1c	1d
5	Concentración iónica inicial (iones-g/litro) { [Pb] ⁺¹ [SO ₄] ⁻²	0,348	0,351	0,344	0,317
	Intensidad de corriente (amperios)	1,20	1,20	1,20	1,12
	Tensión (voltios)	2,5	4,0	5,0	5,0
		4,2	5,3	6,1	6,2
	t = 50 min.	50 %	61 %	70 %	69 %
	t = 100 min.	46 %	32 %	24 %	27 %
	t = 150 min.	69 %	80 %	85 %	84 %
10	Contenido de Iones Plomo { [Pb] ⁺² [Pb] ⁺¹ [Pb] ⁺³ [Pb] ⁺⁴ [Pb] ⁺⁵ [Pb] ⁺⁶ [Pb] ⁺⁷ [Pb] ⁺⁸ [Pb] ⁺⁹ [Pb] ⁺¹⁰ [Pb] ⁺¹¹ [Pb] ⁺¹² [Pb] ⁺¹³ [Pb] ⁺¹⁴ [Pb] ⁺¹⁵ [Pb] ⁺¹⁶ [Pb] ⁺¹⁷ [Pb] ⁺¹⁸ [Pb] ⁺¹⁹ [Pb] ⁺²⁰ [Pb] ⁺²¹ [Pb] ⁺²² [Pb] ⁺²³ [Pb] ⁺²⁴ [Pb] ⁺²⁵ [Pb] ⁺²⁶ [Pb] ⁺²⁷ [Pb] ⁺²⁸ [Pb] ⁺²⁹ [Pb] ⁺³⁰ [Pb] ⁺³¹ [Pb] ⁺³² [Pb] ⁺³³ [Pb] ⁺³⁴ [Pb] ⁺³⁵ [Pb] ⁺³⁶ [Pb] ⁺³⁷ [Pb] ⁺³⁸ [Pb] ⁺³⁹ [Pb] ⁺⁴⁰ [Pb] ⁺⁴¹ [Pb] ⁺⁴² [Pb] ⁺⁴³ [Pb] ⁺⁴⁴ [Pb] ⁺⁴⁵ [Pb] ⁺⁴⁶ [Pb] ⁺⁴⁷ [Pb] ⁺⁴⁸ [Pb] ⁺⁴⁹ [Pb] ⁺⁵⁰ [Pb] ⁺⁵¹ [Pb] ⁺⁵² [Pb] ⁺⁵³ [Pb] ⁺⁵⁴ [Pb] ⁺⁵⁵ [Pb] ⁺⁵⁶ [Pb] ⁺⁵⁷ [Pb] ⁺⁵⁸ [Pb] ⁺⁵⁹ [Pb] ⁺⁶⁰ [Pb] ⁺⁶¹ [Pb] ⁺⁶² [Pb] ⁺⁶³ [Pb] ⁺⁶⁴ [Pb] ⁺⁶⁵ [Pb] ⁺⁶⁶ [Pb] ⁺⁶⁷ [Pb] ⁺⁶⁸ [Pb] ⁺⁶⁹ [Pb] ⁺⁷⁰ [Pb] ⁺⁷¹ [Pb] ⁺⁷² [Pb] ⁺⁷³ [Pb] ⁺⁷⁴ [Pb] ⁺⁷⁵ [Pb] ⁺⁷⁶ [Pb] ⁺⁷⁷ [Pb] ⁺⁷⁸ [Pb] ⁺⁷⁹ [Pb] ⁺⁸⁰ [Pb] ⁺⁸¹ [Pb] ⁺⁸² [Pb] ⁺⁸³ [Pb] ⁺⁸⁴ [Pb] ⁺⁸⁵ [Pb] ⁺⁸⁶ [Pb] ⁺⁸⁷ [Pb] ⁺⁸⁸ [Pb] ⁺⁸⁹ [Pb] ⁺⁹⁰ [Pb] ⁺⁹¹ [Pb] ⁺⁹² [Pb] ⁺⁹³ [Pb] ⁺⁹⁴ [Pb] ⁺⁹⁵ [Pb] ⁺⁹⁶ [Pb] ⁺⁹⁷ [Pb] ⁺⁹⁸ [Pb] ⁺⁹⁹ [Pb] ⁺¹⁰⁰	30 %	19 %	18 %	17 %
	Fluente	70 %	79 %	87 %	85 %
		30 %	21 %	17 %	18 %
15	Rendimiento (global) { [Pb] ⁺² [Pb] ⁺¹ [Pb] ⁺³ [Pb] ⁺⁴ [Pb] ⁺⁵ [Pb] ⁺⁶ [Pb] ⁺⁷ [Pb] ⁺⁸ [Pb] ⁺⁹ [Pb] ⁺¹⁰ [Pb] ⁺¹¹ [Pb] ⁺¹² [Pb] ⁺¹³ [Pb] ⁺¹⁴ [Pb] ⁺¹⁵ [Pb] ⁺¹⁶ [Pb] ⁺¹⁷ [Pb] ⁺¹⁸ [Pb] ⁺¹⁹ [Pb] ⁺²⁰ [Pb] ⁺²¹ [Pb] ⁺²² [Pb] ⁺²³ [Pb] ⁺²⁴ [Pb] ⁺²⁵ [Pb] ⁺²⁶ [Pb] ⁺²⁷ [Pb] ⁺²⁸ [Pb] ⁺²⁹ [Pb] ⁺³⁰ [Pb] ⁺³¹ [Pb] ⁺³² [Pb] ⁺³³ [Pb] ⁺³⁴ [Pb] ⁺³⁵ [Pb] ⁺³⁶ [Pb] ⁺³⁷ [Pb] ⁺³⁸ [Pb] ⁺³⁹ [Pb] ⁺⁴⁰ [Pb] ⁺⁴¹ [Pb] ⁺⁴² [Pb] ⁺⁴³ [Pb] ⁺⁴⁴ [Pb] ⁺⁴⁵ [Pb] ⁺⁴⁶ [Pb] ⁺⁴⁷ [Pb] ⁺⁴⁸ [Pb] ⁺⁴⁹ [Pb] ⁺⁵⁰ [Pb] ⁺⁵¹ [Pb] ⁺⁵² [Pb] ⁺⁵³ [Pb] ⁺⁵⁴ [Pb] ⁺⁵⁵ [Pb] ⁺⁵⁶ [Pb] ⁺⁵⁷ [Pb] ⁺⁵⁸ [Pb] ⁺⁵⁹ [Pb] ⁺⁶⁰ [Pb] ⁺⁶¹ [Pb] ⁺⁶² [Pb] ⁺⁶³ [Pb] ⁺⁶⁴ [Pb] ⁺⁶⁵ [Pb] ⁺⁶⁶ [Pb] ⁺⁶⁷ [Pb] ⁺⁶⁸ [Pb] ⁺⁶⁹ [Pb] ⁺⁷⁰ [Pb] ⁺⁷¹ [Pb] ⁺⁷² [Pb] ⁺⁷³ [Pb] ⁺⁷⁴ [Pb] ⁺⁷⁵ [Pb] ⁺⁷⁶ [Pb] ⁺⁷⁷ [Pb] ⁺⁷⁸ [Pb] ⁺⁷⁹ [Pb] ⁺⁸⁰ [Pb] ⁺⁸¹ [Pb] ⁺⁸² [Pb] ⁺⁸³ [Pb] ⁺⁸⁴ [Pb] ⁺⁸⁵ [Pb] ⁺⁸⁶ [Pb] ⁺⁸⁷ [Pb] ⁺⁸⁸ [Pb] ⁺⁸⁹ [Pb] ⁺⁹⁰ [Pb] ⁺⁹¹ [Pb] ⁺⁹² [Pb] ⁺⁹³ [Pb] ⁺⁹⁴ [Pb] ⁺⁹⁵ [Pb] ⁺⁹⁶ [Pb] ⁺⁹⁷ [Pb] ⁺⁹⁸ [Pb] ⁺⁹⁹ [Pb] ⁺¹⁰⁰	53 %	47 %	52 %	51 %
	Temperatura (°C)	56 %	54 %	52 %	53 %
		84 %	67 %	52 %	47 %
20		30,5	33,0	39,0	38,5
25					
30					



THE 1968

0 5 1969

1

TABLA I

5	Concentración iónica inicial (iones-g/litro)	{	[Pb] ⁺¹
		{	[SO ₄] ⁻²
	<u>Intensidad de corriente</u> (amperios)		
	<u>Tensión</u> (voltios)		
10	t = 50 min.	{	[Pb] ⁺³
		{	[Pb] ⁺¹
	t = 100 min.	{	[Pb] ⁺³
		{	[Pb] ⁺¹
	t = 150 min.	{	[Pb] ⁺³
		{	[Pb] ⁺¹
15		Célula	[Pb] ⁺³
		[Pb]	+1
	<u>Rendimiento</u> (global)		
	<u>Temperatura</u> (°C)		

Contenido de Iones Talio

Afluente

10

15

20

25

30



BIA I

Número del Ejemplo

	<u>1a</u>	<u>1b</u>	<u>1c</u>	<u>1d</u>
11] +1	0,348	0,351	0,344	0,317
104] -2	1,20	1,20	1,20	1,12
	2,6	4,0	5,0	5,0
	4,2	5,3	6,1	6,2
11] +3	50 %	61 %	70 %	69 %
11] +1	46 %	32 %	24 %	27 %
11] +3	69 %	80 %	85 %	84 %
11] +1	30 %	19 %	18 %	17 %
11] +3	70 %	79 %	87 %	85 %
11] +1	30 %	21 %	17 %	18 %
11] +3	53 %	47 %	52 %	51 %
11] +1	56 %	54 %	52 %	53 %
	84 %	67 %	52 %	47 %
	30,5	33,0	39,0	38,5



1

En general, para obtener los máximos beneficios de este invento, las concentraciones de iones talio o cerio presentes en la solución deberán ser lo más elevadas posible, aunque no tanto que se incurra en la precipitación de sólidos de la solución durante el transcurso de la electrolisis. Por ejemplo, en el caso del sulfato de talio se comprobó que las soluciones que contenían 0,45 iones-g de talio y 2,0 iones-g de sulfato por litro de solución podían utilizarse a temperaturas superiores a aproximadamente 20°C. sin que precipitaran ni óxidos de talio (III) o sulfato de talio (I), ni complejos de sulfatos de talio (I) y talio (III).

5

10

EJEMPLO 2.

15

Se empleó la misma célula, procedimiento y solución de sulfato de talio (I) del Ejemplo 1c, con la excepción de que se utilizó una membrana cambiadora de catión Ionics 61-CZL-183. Se comprobó que los efluentes recogidos durante los intervalos segundo y tercero contenían el 84 % y 86 % de su talio en estado trivalente, lo que corresponde a un rendimiento medio de corriente del 46 %.

20

EJEMPLO 3

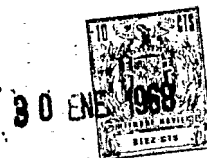
25

Se utilizó en esencia la misma célula, procedimiento y solución de sulfato de talio (I) que en el Ejemplo 2, con la excepción de que el ánodo era de platino platinado y la membrana cambiadora de cationes era una membrana MC-347OXL suministrada por la Ionac Chemical Company. Durante el periodo de funcionamiento en régimen estacionario la conversión fue del 86 % y el rendimiento de corriente, del 63 %.

30

EJEMPLO 4

Se utilizó en esencia la misma célula, procedimiento y solución de sulfato de talio (I) que en el Ejemplo 2, con



1 la excepción de que se empleó un entramado de microlana de
vidrio, como el que suministra la Gelman Instrument Company
para la cromatografía en capa fina, para dividir la célula,
5 en lugar de la membrana de cambio de ión. Se comprobó que
durante el periodo de funcionamiento en régimen estaciona-
rio la conversión a talio (III) alcanzó el 73 %, lo que
equivale a un rendimiento de corriente del 52 %.

EJEMPLO 5

10 La célula y el procedimiento fueron los mismos que
los empleados en el Ejemplo 3, si bien la membrana era del
tipo Ionic 61-CZL-183 y la solución estaba constituida por
nitrato de talio (I) y contenía 0,146 iones-g de $[Tl]^+$ y
1,6 iones-g de $[NO_3]^-$ por litro. Por otro lado se aplicó
15 una corriente de 2,6 amperios en vez de 5 amperios. Durante
el periodo de funcionamiento en régimen estacionario la con-
versión ascendió al 83 % y el rendimiento de corriente fue
del 38 %.

EJEMPLO 6

20 La célula, procedimiento y solución de sulfato de ta-
lio (I) fueron esencialmente los mismos que en el Ejemplo 2,
salvo que el ánodo era una lámina de plomo. Durante el pe-
riodo de funcionamiento en régimen estacionario la conver-
sión fue del 75 % y el rendimiento de corriente, del 50 %.

EJEMPLO 7

25 La célula, procedimiento y solución de sulfato de ta-
lio (I) fueron los mismos que en el Ejemplo 2, pero la mem-
brana era una lámina filtrante de éster de celulosa VMWP
304 Fl suministrada por la Millipore Filter Corporation. Du-
rante el periodo de funcionamiento en régimen estacionario
30 la conversión fue del 82 % y el rendimiento de corriente



1 del 55 %.

EJEMPLO 8

5 La célula y el procedimiento fueron en esencia los
mismos que los empleados en el Ejemplo 2, si bien la solu-
ción era de sulfato de cerio (III) y contenía 0,151 iones-g
de $[Ce]^{+3}$ por litro y aproximadamente 1,1 iones-g de $[SO_4]^{-2}$
por litro. Se utilizó una corriente de 1,0 amperios. En es-
tas condiciones se comprobó que durante el periodo de fun-
10 cionamiento en régimen estacionario la conversión a cerio
(IV) fue del 68 % con un rendimiento medio de corriente del
40 %.

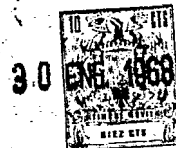
En resumen, la Patente de Invención que se solicita,
recaerá sobre las siguientes:

15

20

25

30



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1. Un procedimiento para la oxidación electrolítica de una solución de una sal de un ión metálico polivalente seleccionado del grupo constituido por soluciones de sales de talio (I) y cerio (III) que consiste en pasar la solución que se quiere oxidar al compartimiento catódico de una célula electrolítica compartimentada a través de cuyos electrodos se aplica una diferencia de potencial, extraer el hidrógeno generado en el cátodo y pasar dicha solución al compartimiento anódico de dicha célula en donde tiene lugar la oxidación de dicho ión metálico polivalente, retirar el oxígeno que se genera en el ánodo y recoger la solución del ión metálico polivalente oxidado resultante, estando dividida la célula por una membrana que a la vez que impide la retromigración de los iones metálicos oxidados al compartimiento catódico de la célula, permite el transporte a su través de los iones hidrógeno que transportan la corriente eléctrica, siendo los materiales constituyentes de los electrodos químicamente inertes y, en el caso del cátodo, proporcionando una sobretensión de hidrógeno lo suficientemente baja para que se impida la reducción del ión metálico a su estado de valencia cero; y en el caso del ánodo, proporcionando una sobretensión de oxígeno suficientemente alta para que se efectue la oxidación del ión metálico a su estado de valencia superior en competencia con la liberación electrolítica de oxígeno a partir del disolvente.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que la operación es continua.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que el ión metálico polivalente es talio (I).

30 ENE 1968

1

5

10

15

20

25

30

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que el ión metálico polivalente es el cerio (III).

5. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que se emplea un ánodo de tal naturaleza que se logra una oxidación apreciable del ión metálico en competencia con la liberación del oxígeno, debido a la acción intermedia de agentes oxidantes químicos enérgicos los cuales se generan concomitantemente en la interfase solución-ánodo en las condiciones de la electrolisis.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que la operación es continua y el ión metálico polivalente es talio (I).

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1 en el que la operación es continua y el ión metálico polivalente es cerio (III).

8. Un procedimiento según la Reivindicación 5 en el que la operación es continua.

9. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION ELECTROLITICA DE UNA SOLUCION DE UNA SAL DE UN ION METALICO POLIVANTE".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 30 de Enero de 1.968

BERNARDO UNGRIA
P.P.



349.961



349.961

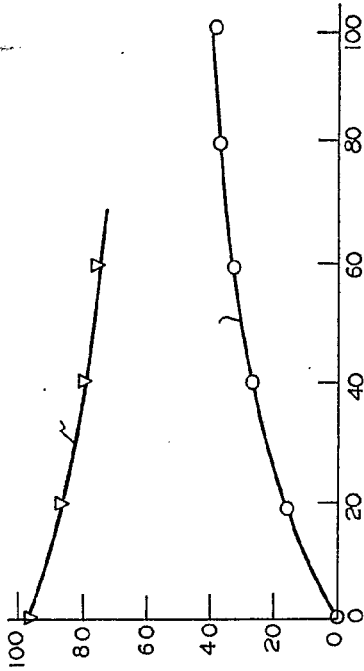


FIG. 1

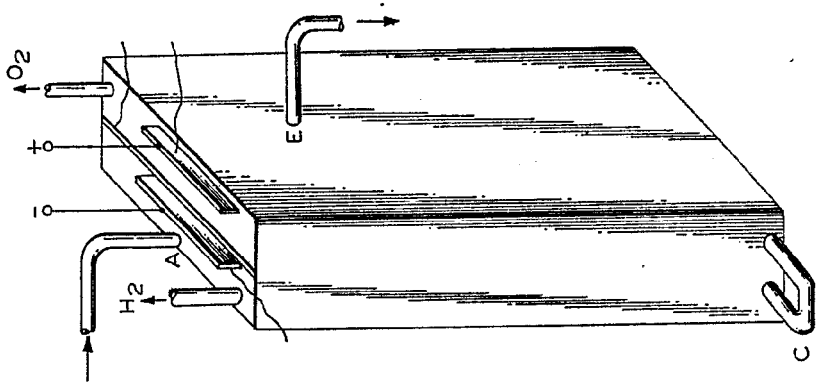


FIG. 2

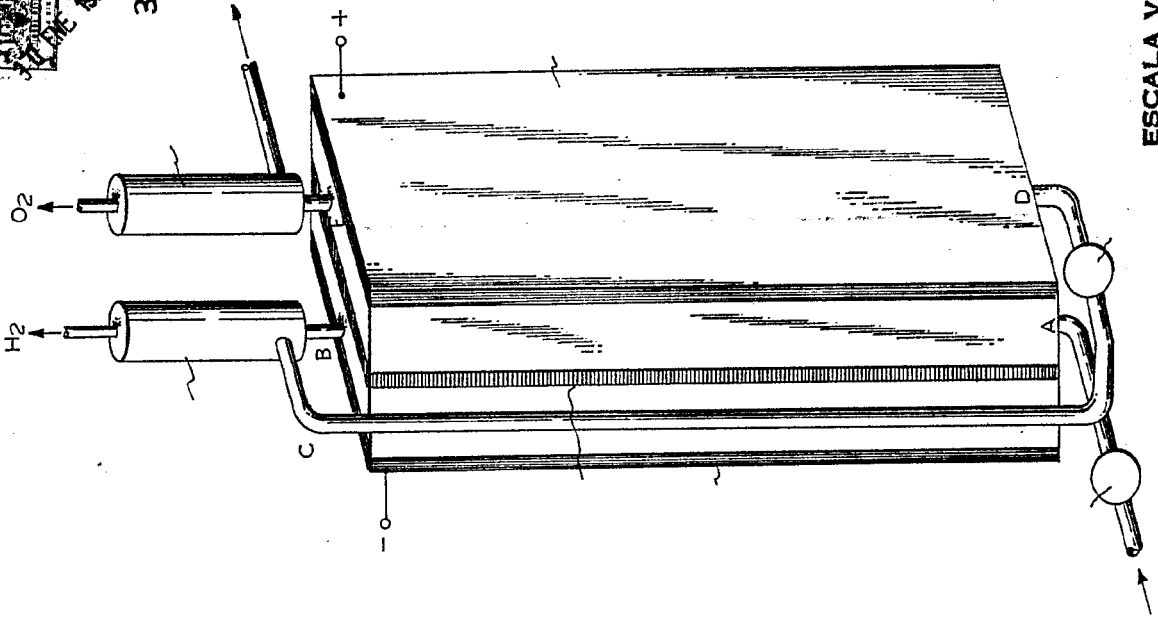


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 30 DE Enero DE 1968
 BERNARDO JUNGHER
 P. P.

POOR QUALITY

349.961

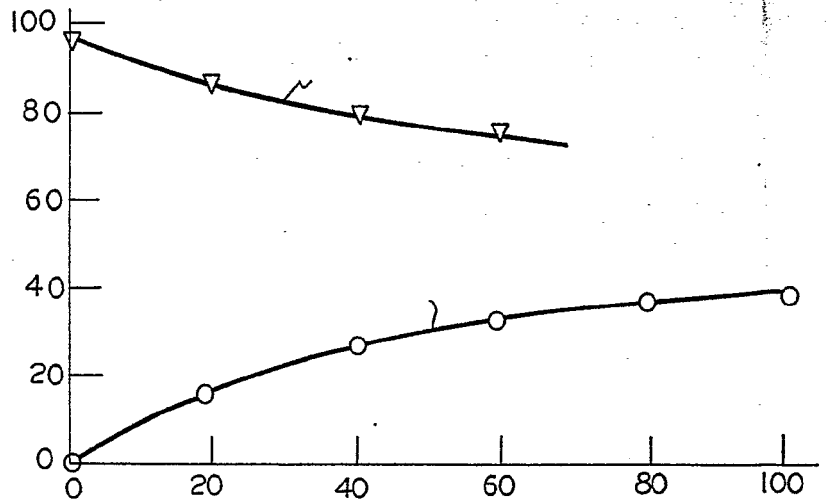


FIG. 1

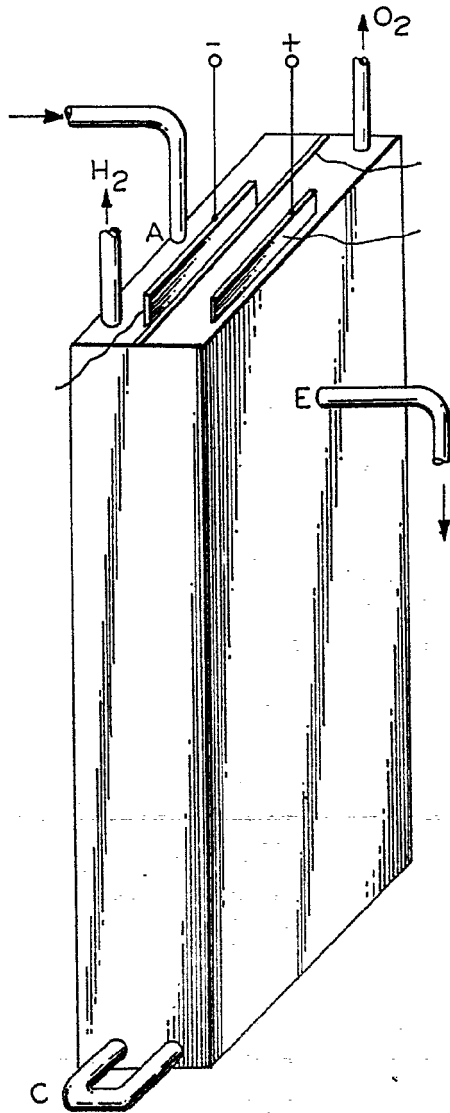
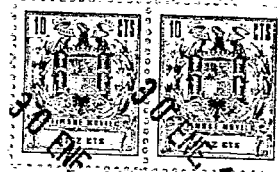


FIG. 2



349.961

o

100

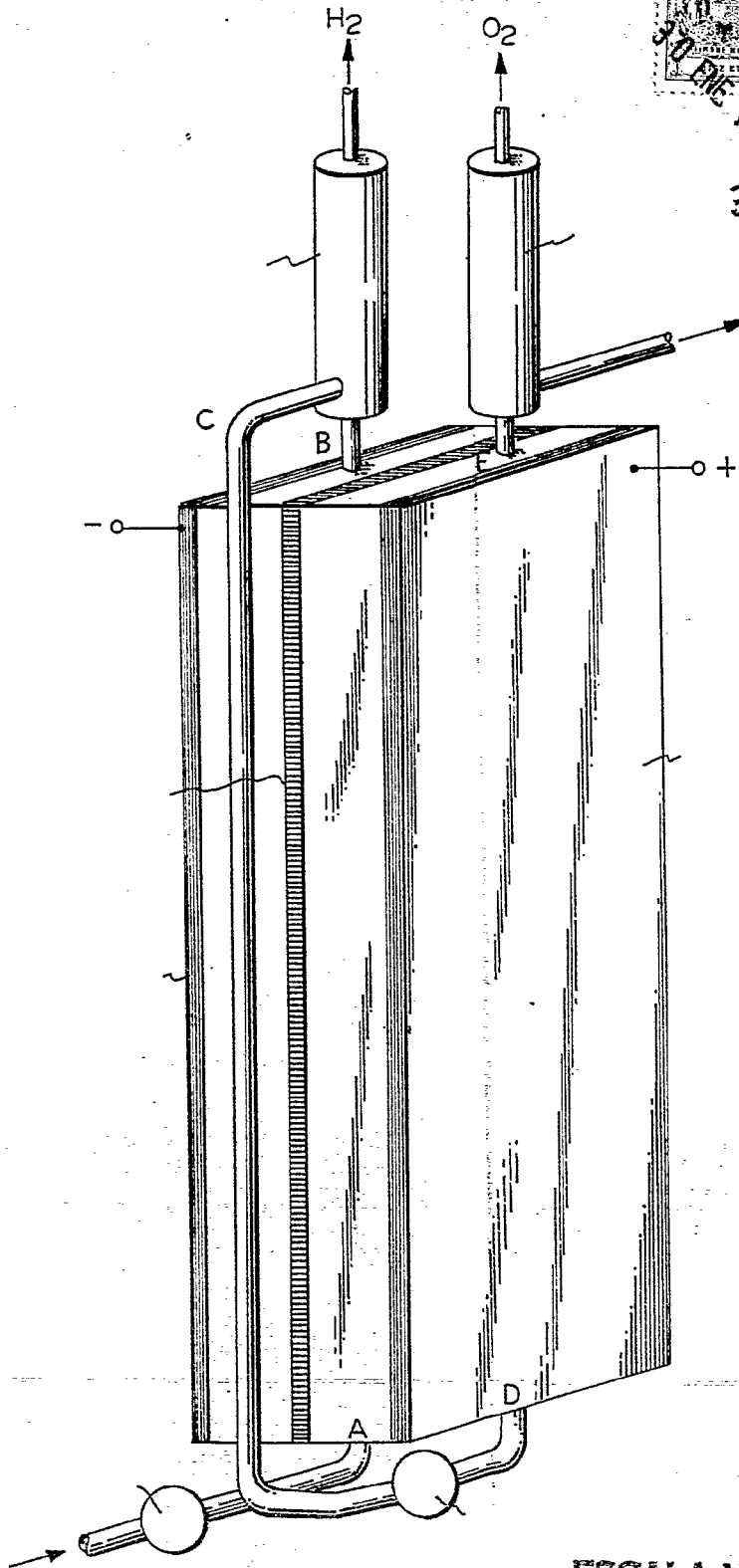


FIG. 4

ESCALA VARIABLE
MADRID, 30 DE Enero DE 1968
BERNARDO UNGRÍA
F. P.

349.961



349.961

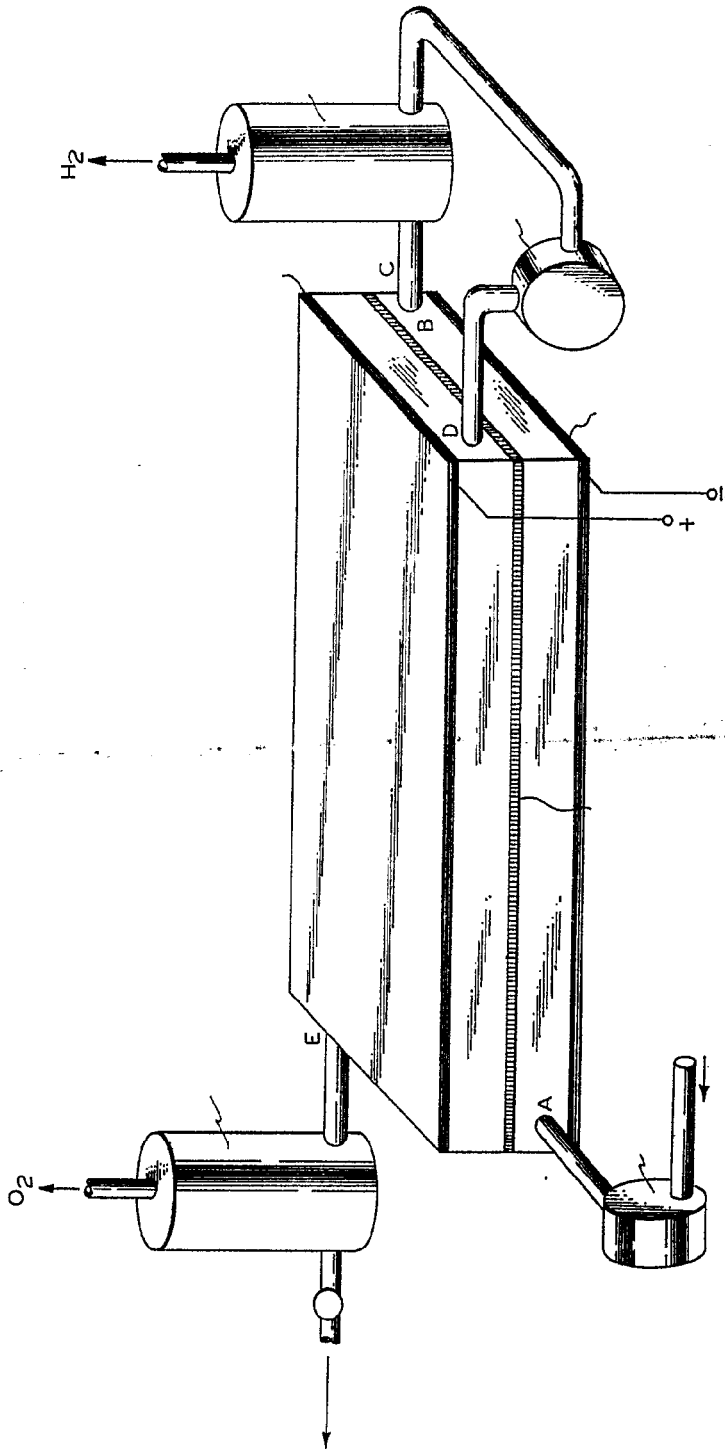


FIG.3

ESCALA VARIABLE
MADRID, 30 DE Enero DE 1968
BERNARDO UNGRIF
P. P.

349.961

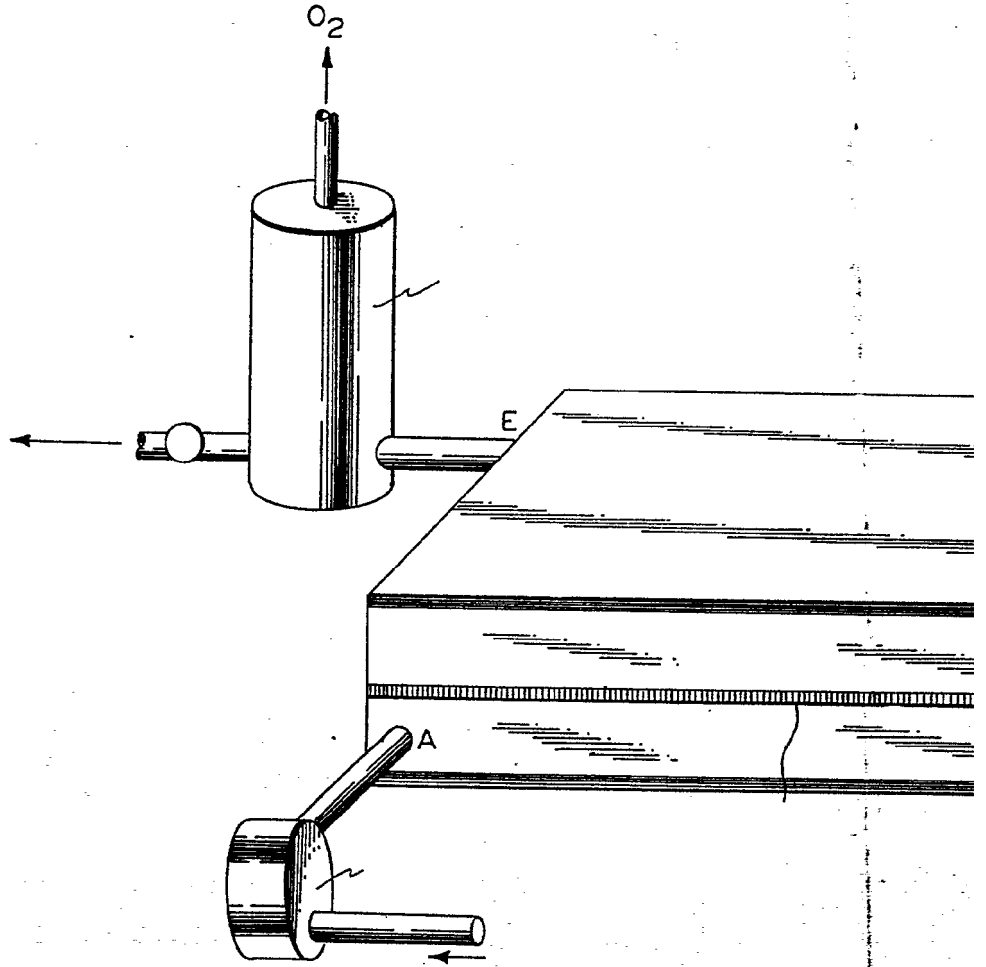


FIG.3



349.964

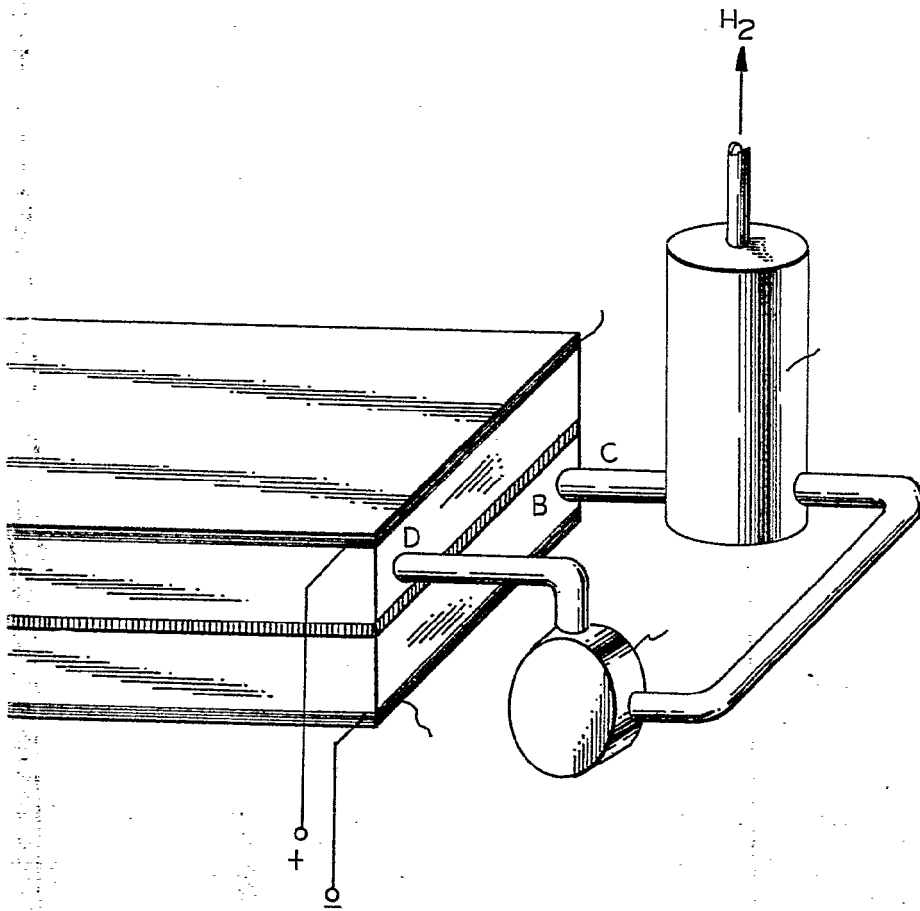
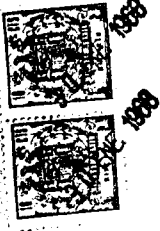


FIG.3

ESCALA VARIABLE
MADRID, ZODE Enero DE 1968
BREVETADO UCRANIA
P. P.

Handwritten signature or initials.

349.961



349.961

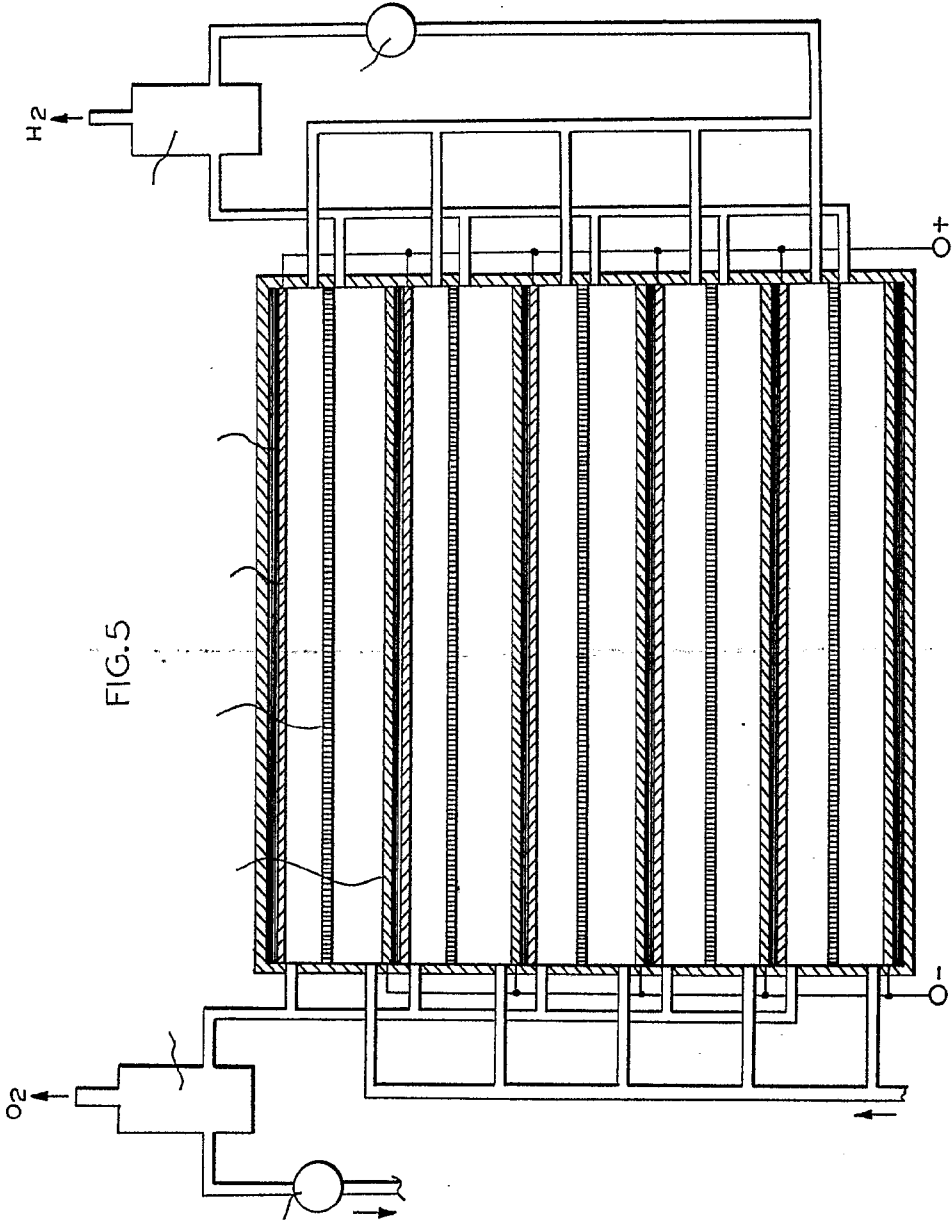
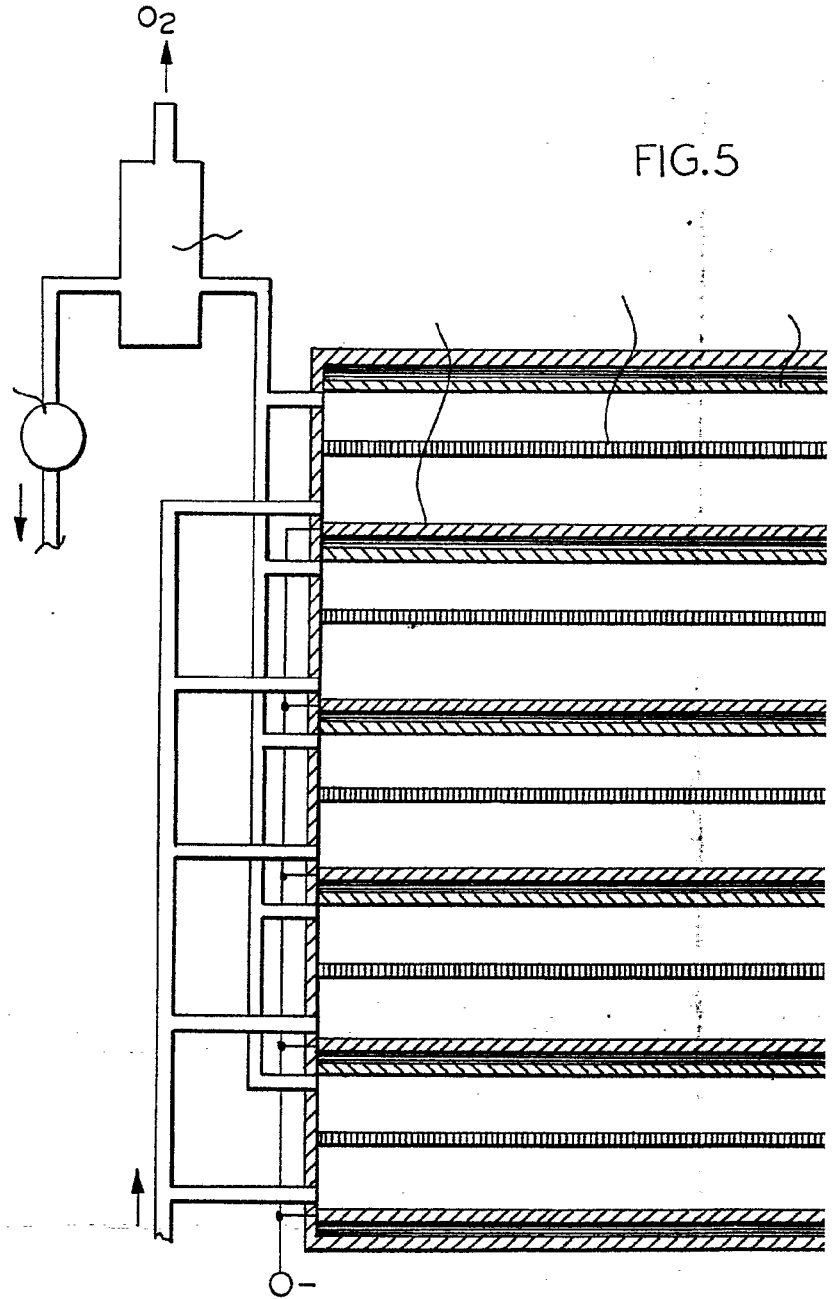


FIG. 5

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 30 DE ENERO DE 1968.
 BERNARDO VIGORÍA
 P. P.

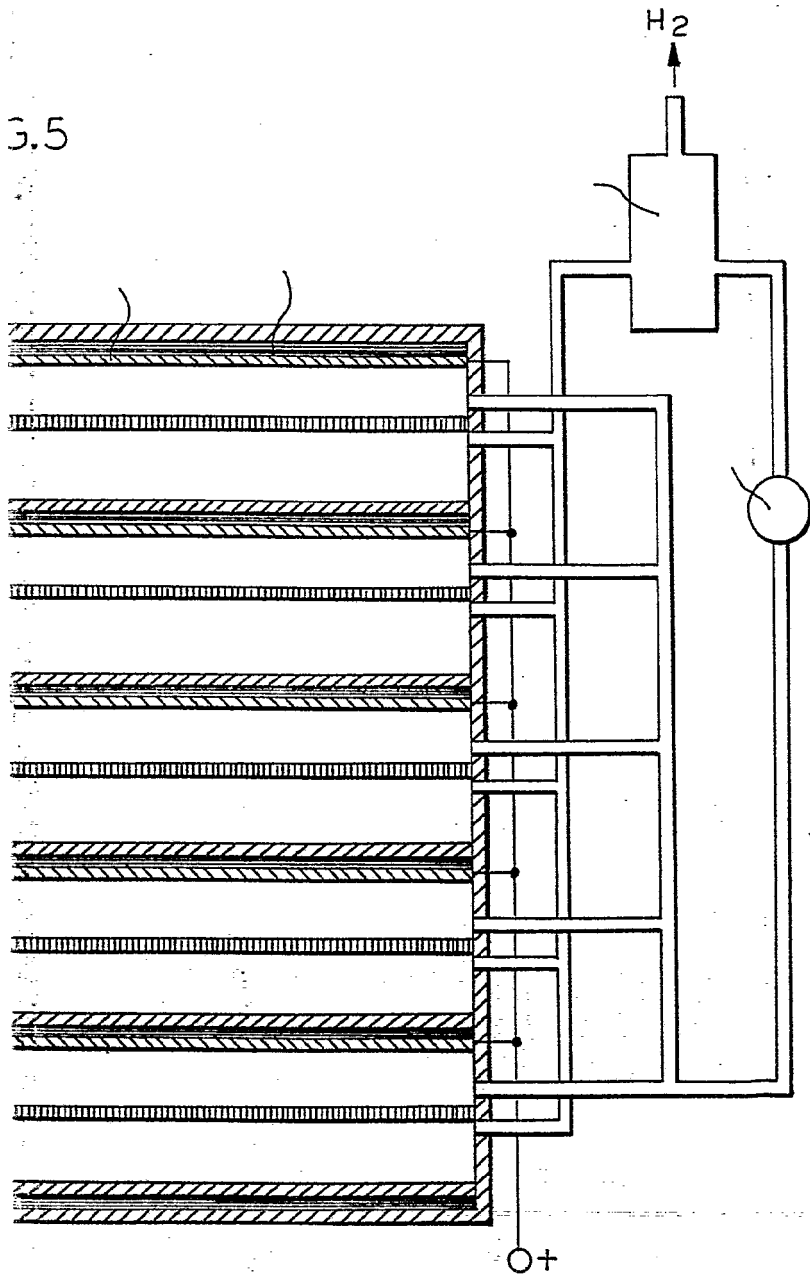
349,961





349.961

3.5



ESCALA VARIABLE
MADRID, 30 DE Enero DE 1968.
BERNARDO VICENT
P. P.