

365482



Cas 25313-40-S

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I.P.C.	
CLASE <u>B</u>	<u>01</u>
SUBCLASE <u>K</u>	_____

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

por "UN METODO PARA EFECTUAR UNA ELECTROLISIS", a favor de la firma de Liechtenstein CHEMNOR AKTIENGESELLSCHAFT, residente en VADUZ (Liechtenstein).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un electrodo para usar en un procedimiento electrolítico, y particularmente en la producción electrolítica de clor y metal alcalino en celdas de mercurio y celdas de diafragma, la producción electrolítica de cloratos, hipocloritos, persulfatos, perboratos, la oxidación de compuestos orgánicos, celdas de combustible, desalación y purificación del agua, operaciones galvánicas y sistemas de protección catódicos. Además, este electrodo tiene larga vida, sobretensión baja y propiedades catalíti-



cas.

El invento se refiere también a procedimientos para componer el electrodo y a métodos para efectuar electrólisis empleando este electrodo.

5. Hasta ahora se había creído que el mejor electrodo para usar como ánodo en muchas reacciones electrolíticas era un electrodo metálico sólido de un metal noble, tal como un metal del grupo de los metales de platino. Sin embargo, a causa del coste de estos metales y de ciertas propiedades técnicas indeseables, como sobretensión indeseable, malas propiedades mecánicas y dificultades estructurales, se habían buscado maneras para producir electrodos chapados con un metal de platino.

10. En años recientes se han desarrollado electrodos a base de titanio y revestidos de un metal de platino, los cuales han demostrado ser satisfactorios para muchos usos. Se ha comprobado, sin embargo, que los electrodos que tienen una base de titanio y están revestidos de un metal de platino se deterioran en el uso con una rapidez que, aunque no es perjudicial en muchos tipos de electrólisis, obliga sin embargo a reemplazar los electrodos de cuando en cuando, con gasto considerable.

15. Además, existen otras operaciones en las que los productos de la electrólisis no deben, de preferencia, contaminarse con el material desprendido por los electrodos. Si tal material está presente en los productos de la electrólisis, es preciso eliminarlo por medio de un tratamiento separado.

20.

25.



Un objeto de este invento es suministrar un electrodo para utilizar los procedimientos electrolíticos, en virtud del cual se eliminen en esencia las desventajas de los electrodos anteriores y que sea económico y fácil de fabricar.

5.

Otro objeto del invento es suministrar un electrodo de esta índole que utilice metal relativamente económico en su revestimiento y que a pesar de ello sea excelente para efectuar los procesos electrolíticos, tenga larga duración y sea estable en el servicio.

10.

Otro objeto todavía del invento es suministrar procedimientos para componer el electrodo, métodos para el uso del electrodo y para efectuar las operaciones electrolíticas con empleo del electrodo.

Estos y otros objetos se logran, conforme al invento, por medio de un electrodo basado en el descubrimiento de que, cuando el electrodo comprende una base conductora con un revestimiento constituido por una combinación de uno o más óxidos de uno o más metales formadores de película con uno o más conductores no formadores de película, se obtiene un electrodo que presenta excelentes características de resistencia, duración y eficiencia.

15.

20.

Por metales formadores de película se entienden los metales que, cuando están conectados como ánodo en un electrólito, forman una capa de óxido sobre su superficie que recubre el metal subyacente de tal manera que prácticamente impide el paso de corriente al cabo de un período de unos minutos.

25.



Por conductores no formadores de película se entienden los conductores que, cuando están conectados como ánodo en un electrólito, continúan el traslado de corriente hacia dentro o hacia fuera del electrólito sin pérdidas prácticamente.

5.

El invento se describe ahora con mayor detalle haciendo referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

la Figura 1 es una sección transversal del electrodo según el invento; y

10.

la Figura 2 es una gráfica en la que se compara la actuación de los electrodos anteriores con la de un electrodo según el invento.

15.

Con referencia a los dibujos, el electrodo conforme al invento consta de una base o núcleo 10, que tiene una capa 11 encima; estas dos partes están constituidas por materiales que se describirán con mayor detalle en lo que sigue.

20.

El electrodo se representa como de forma rectangular simple; pero debe entenderse que el electrodo no se limita a esta configuración, sino que puede tener cualquier configuración apta para la instalación electrolítica en la que haya de usarse el electrodo. Además, se representa una cavidad sencilla (12) en la cima, para conectarle el conductor de corriente; pero este rasgo no constituye parte del invento y puede cambiarse a voluntad.

25.

La base o núcleo del electrodo según este invento consta de un material conductor que, a lo menos en el exterior,



365482

- es resistente al electrólito en el que ha de usarse. Así, por ejemplo, la base puede consistir de cualquiera de los metales formadores de película, como aluminio, tantalic, titanio, circonio, bismuto, tungsteno, niobio o aleaciones de dos o más de estos metales. Sin embargo, pueden usarse otros materiales conductores que no sean afectados por el electrólito ni por los productos formados durante la disociación de éste, y es posible utilizar metales tales como el hierro, el níquel o el plomo, y materiales conductores no metálicos, como el grafito, en electrólitos apropiados.
- 5.
- 10.

- Una característica esencial de la capa 11 es que se comporta como un material cristalino mixto que contiene uno o más óxidos de uno o más de los materiales formadores de película expuestos antes, y preferentemente más del 50% molar de tal óxido o tales óxidos. Por material cristalino mixto se entiende generalmente que los retículos moleculares del óxido de metal formador de película están entrelazados con los retículos moleculares del otro material que constituye la capa. Existen varios métodos para lograr una estructura así, algunos de los cuales se describirán más adelante al tratar de los procedimientos para componer el electrodo según el invento, pero esto no debe entenderse que restrinja el ámbito del invento.
- 15.
- 20.

- El otro material de la mezcla consta de uno o más representantes de los conductores no formadores de película. Este otro material puede consistir en una mezcla de un metal y el óxido del metal, o en una mezcla de dos metales, o en
- 25.



una mezcla de un metal y un óxido de un metal diferente, u otras permutaciones y combinaciones de conductores y óxidos. De preferencia, los conductores pertenecen al grupo constituido por el oro, la plata, el platino, el paladio, el

5. iridio, el rutenio, el osmio, el rodio, el hierro, el níquel, el cromo, el cobre, el plomo, el manganeso y los óxidos respectivos, el grafito, los nitruros, los carburos, y los sulfuros.

- La capa según este invento no necesita cubrir toda
10. la superficie del electrodo que ha de sumergirse en el electrolito. En realidad, la capa solo necesita cubrir el 2% de la zona sumergida, y el electrodo todavía actuará con eficiencia.

- Existe una serie de métodos para formar la capa
15. sobre la base a fin de producir el material cristalino mixto. El más práctico de ellos comprende la coprecipitación de un óxido de un metal formador de película con el otro material de la mezcla que constituye la capa, coprecipitación que puede efectuarse por vía química, térmica, eléctrica o por
 20. una combinación de estos métodos. Un método para efectuar tal coprecipitación consiste en preparar una solución que contenga materiales de los que uno o más óxidos del metal formador de película puedan ser precipitados, y otros materiales de los que conductores no formadores de película
 25. puedan ser precipitados, y tratar luego las soluciones de tal manera que el óxido o los óxidos del metal formador de película se coprecipiten con los conductores del tipo no for-



mador de película. Entre los métodos para tratar la solución figuran la evaporación del disolvente seguida por la formación térmica de los cristales mixtos, con lo cual, cuando la solución se aplica por primera vez a la superficie del electrodo que ha de revestirse, mediante un tratamiento tal como cepillado, inmersión o rociado, la mezcla coprecipitada se queda sobre la superficie del electrodo. Alternativamente, puede ajustarse la acidez de la solución de tal modo que los materiales de la mezcla se precipiten para formar una suspensión y luego puede sumergirse en esta suspensión la parte del electrodo que se haya de revestir y efectuarse una electroforesis para precipitar los materiales sobre el electrodo. Este método se sigue preferentemente por sinterización, para facilitar la adhesión de la mezcla depositada al material del núcleo del electrodo.

Un método particular de coprecipitación de los materiales para formar el material cristalino mixto consiste en preparar una solución que contenga un disolvente y un compuesto o compuestos solubles de un metal formador de película, el cual se precipitará cuando se evapore el disolvente, y un compuesto o compuestos solubles de un conductor no formador de película, que también se precipitará cuando se evapore el disolvente. La solución se aplica a la superficie de la base del electrodo que haya de revestirse, y la base así revestida se calienta una o más veces (de preferencia, varias veces) en atmósfera no reductora.

Como alternativa, únicamente necesita evaporarse



uno de los materiales en el disolvente; es decir, o bien un compuesto del que pueda depositarse un óxido de un metal formador de película, o bien un compuesto del que pueda depositarse un conductor no formador de película, mientras el otro compuesto o los otros compuestos permanecen suspendidos en la solución. Los tratamientos posteriores son los mismos que en el caso de que todos los materiales se hallen en estado de disolución.

Un método diferente para componer el electrodo consiste en el uso de las técnicas llamadas de deposición electrónica en vacío, en las cuales se coloca la base en un vacío y se la conecta como cátodo mientras que ánodos de uno o más metales formadores de película se depositan en el vacío junto con un ánodo de un metal electrolítico no formador de película o un óxido respectivo, o ánodos de metales electrolíticos no formadores de película u óxidos respectivos, y se hace pasar la corriente de deposición por los ánodos y el cátodo de manera que el óxido o los óxidos de metal electrolítico formador de películas se depositen sobre el cátodo junto con el metal o los metales electrolíticos no formadores de película o el óxido o los óxidos respectivos.

Otro método todavía para componer el electrodo según este invento consiste en el uso de una electrólisis. Se sumerge la base del electrodo en un electrolito constituido por una solución de sales u otros compuestos de un o más metales formadores de película, y de esta solución el óxido o los óxidos se coprecipitan sobre el electrodo cuando se



somete la solución a electrólisis. La solución contiene también un compuesto soluble de un metal o de metales no formadores de película, o de un óxido u óxidos de tales metales, que también se coprecipitan durante la electrólisis. La electrólisis puede realizarse, ya sea haciendo pasar una corriente alterna por el electrodo, ya sea utilizando el electrodo como ánodo y haciendo pasar corriente continua por él.

En términos generales, la formación de las mezclas de los óxidos según el invento puede efectuarse por vía térmica, mediante calentamiento en el aire; pero en algunos casos esto puede realizarse más ventajosamente efectuando el tratamiento térmico bajo presión subatmosférica o superatmosférica. El calentamiento puede realizarse mediante calentamiento por resistencia o calentamiento de alta frecuencia.

Cuando las mezclas se aplican electrolíticamente, la mejor manera de efectuarlo es en condiciones anódicas, y de preferencia de tal modo que uno o más hidróxidos de los metales se depositen sobre la base, hidróxidos que luego se adhieren por ebullición en agua desmineralizada o por calentamiento.

En términos generales, los productos de partida son sales de los metales, que se convierten térmicamente en los óxidos deseados. El radical ácido se elige preferentemente de modo que la sal se convierta en un óxido a temperatura de 400 a 1200°C. Nosotros usamos preferentemente radicales ácidos de ácidos volátiles, tales como HCl, HBr o ácido acético.



- La manera como se usa el electrodo según este invento es de fácil evidencia para los expertos en la materia. Para la mayoría de las aplicaciones, el electrodo se coloca como ánodo en una instalación electrolítica y se efectúa la
5. electrólisis de la manera convencional y en las condiciones convencionales, mientras que el producto o los productos de la electrólisis se obtienen de la manera convencional o se recupera el electrólito purificado, según se desee. Ejemplos de procesos en los que el electrodo se usa de esta manera son
 10. la electrólisis de la salmuera en las celdas de mercurio o las celdas de diafragma para la producción de cloro y metal alcalino, la producción electrolítica de cloratos, clorhidratos, persulfatos y perboratos, la oxidación electrolítica de compuestos orgánicos, como los hidrocarburos líquidos o gaseo-
 15. sos (por ejemplo, propileno o etileno), la deposición electrolítica de metales, la desalación del agua, la esterilización del agua y las celdas de combustible. Este electrodo tiene también excelente aptitud para usarlo como ánodo en los sistemas de protección del cátodo y como cátodo en las celdas
 20. bipolares.

- Como se ha explicado antes, el establecimiento de la capa cristalina mixta es la característica particular a que se debe la notable actuación del electrodo según este invento. La importancia de la restricción de que la capa
25. debe comportarse como un material cristalino mixto más bien que como una simple mezcla de los dos óxidos puede demostrarse por medio de varios ejemplos. El propio óxido de hierro es



- muy sensible al ácido clorhídrico a temperatura ambiente, y asimismo lo son varios óxidos de titanio. Se ha descubierto, sin embargo, que cuando se aplica a una base de material conductor una mezcla coprecipitada de óxido de hierro y óxido de titanio, la base sólo resulta afectada por el ácido clorhídrico a temperatura ambiente en grado muy pequeño. Del mismo modo, el óxido de rutenio en capa sobre una base de titanio, conectada como ánodo en una electrólisis de cloruro de metal alcalino, ánodo que está en contacto con la amalgama formada en una celda de mercurio, pierde parte de su espesor al cabo de un período prolongado de electrólisis, a causa de que las propiedades reductoras de la amalgama convierte el óxido de rutenio en rutenio metálico, y el rutenio metálico se disuelve fácilmente en la amalgama desde la superficie del titanio y no es resistente al electrólito. Sin embargo, los óxidos mixtos coprecipitados de óxido de titanio y óxido de rutenio que están en contacto con tal amalgama son resistentes a la amalgama porque estos óxidos, cuando se hallan en forma cristalina mixta, no se reducen y por tanto no se disuelven en la amalgama o en el cloro engendrado.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- Debe observarse que los cristales mixtos que se aplican a los electrodos según este invento, son completamente distintos de los obtenidos, por ejemplo, por simple calentamiento en el aire de los metales nobles sólidos o cuando estos se sobreponen en capas discontinuas y en condición finamente dividida sobre otros metales. En términos generales, puede decirse que la oxidación de los metales sólidos
- 25.



- dos por simple calentamiento es muy difícil y que, aunque los metales nobles finamente divididos pueden oxidarse, la adhesión de tales óxidos al substrato suele ser muy mala . La oxidación electrolítica es también muy difícil, y además las capas producidas de esta manera muestran también mala adherencia, de modo que se forma un electrodo mecánicamente débil. El problema de volver adherentes y al mismo tiempo resistentes los óxidos de los metales nobles y otros metales en estado finamente dividido se resuelve ahora en virtud de la coprecipitación de los conductores no formadores de película con los óxidos de los metales formadores de película. Es sorprendente, por ejemplo, que el óxido de paladio, el óxido de platino y el óxido de rutenio sean entonces plenamente resistentes. Por lo tanto, no ocurre decididamente que el platino, aplicado a una base metálica, al ser calentado en el aire o utilizado como ánodo en la electrólisis de cloruro de metal alcalino adquiera precisamente la condición requerida según este invento, es decir, que se coprecipite sobre él una mezcla adherente.
- 5.
- 10.
- 15.
20. La Tabla A que sigue indica claramente la diferencia entre los óxidos coprecipitados según este invento y los otros óxidos que pueden formarse por vía térmica o electrolítica, cuando, por ejemplo, se oxida en el aire o se usa para electrolizar una solución diluida de un cloruro de metal.
25. alcalino o de ácido clorhídrico diluido un electrodo constituido por una base de titanio metálico y una capa de metal de platino.



Propiedades químicas y electrolíticas de óxidos
solos en comparación con las de los óxidos mixtos
según este invento

5. Oxidación térmica en el aire, a
500°C, de Pt/Pd/Ag/Fe/Ru en estado
finamente dividido, sobre base de
titanio
- Formación de óxido B/B/B/B/G
10. Adhesión al metal de la base B/B/B/B/B
- Resistencia a 0,2% de amalgama sódica B/B/B/B/B
- Sobretensión en electrólisis de cloro
a 8000 amps/m² B/B/-/-/B
15. Pérdida de óxidos por tonelada de
cloro a 8000 amps/m² M/M/-/-/M
- Resistencia química al agua regia
sin corriente B/B/-/-/B
- Resistencia a la reducción B/B/B/B/B
20. Propiedades catalíticas en la oxida-
ción de los compuestos orgánicos B/B/B/B/B
- Resistencia mecánica B/B/B/B/B
- Clave: E - excelente
B - mala
G - buena
N - no se forma prácticamente óxido
M - mucha
L - muy poca
- 25.



Oxidación electrolítica en ácido sulfúrico diluido de Pt/Pd/Ag/Fe/Ru en estado finamente dividido, sobre base de titanio

5.	<u>Formación de óxido</u>	<u>N/B/B/-/G</u>
	<u>Adhesión al metal de la base</u>	<u>-/-/B/-/B</u>
	<u>Resistencia a 0,2% de amalgama sódica</u>	<u>-/B/B/-/B</u>
10.	<u>Sobretensión en electrólisis de cloro a 8000 amps/m²</u>	<u>-/B/-/-/G (durante un corto plazo)</u>
	<u>Pérdida de óxidos por tonelada de cloro a 8000 amps/m²</u>	<u>-/M/-/-/M</u>
	<u>Resistencia química al agua regia sin corriente</u>	<u>-/B/-/-/B</u>
15.	<u>Resistencia a la reducción</u>	<u>-/B/-/-/B</u>
	<u>Propiedades catalíticas en la oxidación de los compuestos orgánicos</u>	<u>-/B/B/B/B</u>
	<u>Resistencia mecánica</u>	<u>-/B/B/B/B</u>



Oxidos coprecipitados de Ru/Ti,
Pt/Zr, Pd/Ta, Ag/Ti, Fe/Ti y
Pt/Ti en estado finamente dividido,
sobre base de titanio

5.	Formación de óxido	E/E/E/E/E/E
	Adhesión al metal de la base	E/E/E/E/E/E
	Resistencia a 0,2% de amalgama sódica	E/E/E/-/E/E
10.	Sobretensión en electrólisis de cloro a 8000 amps/m ²	E/E/E/-/-/E
	Pérdida de óxidos por tonelada de cloro a 8000 amps/m ²	L/L/L/-/-/L
	Resistencia química al agua regia sin corriente	E/E/E/-/-/E
15.	Resistencia a la reducción	E/E/E/-/-/E
	Propiedades catalíticas en la oxidación de los compuestos orgánicos	E/E/E/-/-/E
	Resistencia mecánica	E/E/E/-/-/E



En una prueba destinada a demostrar cuantitativamente la mejora obtenida por los electrodos de este invento en comparación con otros electrodos en contacto con 0,2% de amalgama sódica bajo carga eléctrica constante de 10,000

5. Amp/m² durante la electrólisis y de 80,000 Amp/m² durante el cortocircuito con la amalgama, se recubrieron respectivamente una serie de bases de titanio con: 1) rutenio metálico, 2) una mezcla de platina e iridio (70/30 en peso), 3) una mezcla coprecipitada de óxido de rutenio y óxido de titanio (90% molar/10% molar) y 4) una mezcla coprecipitada de óxido de rutenio y óxido de titanio (30% molar/70% molar. Todos estos materiales se hallaban en un espesor de 10 g/m². Los electrodos se introdujeron en una celda de ensayo de salmuera que contenía 0,2% de amalgama sódica, cantidad que se mantuvo constante; la salmuera de la celda tenía una concentración de 28% y una temperatura de 80°C, y la densidad de corriente aplicada era de 10,000 Amp/m². Estas condiciones son las mismas que pueden hallarse en el caso de una celda de gran escala. La figura 2 muestra la sobretensión en milivoltios trazada respecto al tiempo. Se verá que, mientras que la sobretensión de los electrodos primero, segundo y tercero aumentó con relativa rapidez a causa del contacto con la amalgama, la sobretensión del electrodo según el invento, o sea que contenía más del 50% de óxido de titanio, solo aumentó gradualmente en un período de tiempo prolongado.

El invento se ilustra, sin limitarlo, con los ejemplos que siguen.



E J E M P L O I

5. 6,2 cc de alcohol butílico
 0,4 cc de ácido clorhídrico al 36%
 3 cc de titanio de butilo
 1 g de $RuCl_3$

Se cepilló la solución varias veces sobre una placa de titanio limpia (tamaño granular del titanio, 0,04-0,06 mm; ASTM 6) de 10 x 10 cm 1 mm de espesor. La placa se había desoxidado primeramente en ácido oxálico acuoso, caliente, sometido a vibración ultrasónica en agua y secado. La placa así tratada se calentó al aire a temperatura de 300 a 500°C por 1 a 5 minutos.

10. El electrodo resultante tenía una capa de óxido de rutenio coprecipitado con óxido de titanio, en la que el óxido de titanio se hallaba en proporción de 70% molar, mientras el resto era RuO_2 .

20. El electrodo resultante se depositó en una celda de ácido clorhídrico, como ánodo, mientras para cátodo se utilizó un electrodo de titanio chapado de plata. Se electrizó ácido clorhídrico al 25%, en estado flúido a 70°C y 2500 Amp/m^2 por un año prácticamente, con excelentes resultados y con pérdidas de menos 0,1 g de rutenio por tonelada de cloro.

Se depositó el electrodo resultante, como ánodo, en una



celda electrolítica de salmuera cuyo cátodo era mercurio y cuya salmuera tenía una concentración de 28%, un pH de 2,5 aproximadamente y una temperatura de 80°C. El espacio entre el ánodo y el cátodo era menor de 2,5 mm. Cuando se aplicó una densidad de corriente de 10,000 Amp/m², el ánodo tuvo una sobretensión extremadamente baja, de unos 80 milivoltios, medida respecto a un electrodo de referencia de calomelano, y esto se mantuvo por un período de tiempo prolongado, incluso después de varios cortocircuitajes por la amalgama.

Se depositó el electrodo resultante, como ánodo, en una celda de diafragma de salmuera cuyo cátodo era hierro y en la que la salmuera tenía una concentración de 28%, un pH de 3,5 aproximadamente y una temperatura de 80°C. Con una densidad de corriente de 1000 Amp/m², el ánodo tuvo una sobretensión extremadamente baja, de 60 milivoltios, y la mantuvo por un período de tiempo prolongado. Las pérdidas de rutenio metálico fueron menores de 0,15 g por tonelada de cloro producido, en la celda de mercurio, y menores de 0,1 g por tonelada de cloro producido, en la celda de diafragma.

El electrodo resultante se utilizó también como cátodo en un sistema de protección catódica para la protección de una nave. El diseño eléctrico fue un sistema convencional bien conocido por los expertos en la materia. El ánodo mostró buenas propiedades eléctricas y mecánicas.

El electrodo en cuestión resultó extremadamente apto para la oxidación de compuestos orgánicos insaturados,



tales como etileno y propileno, lo mismo que para la preparación de cloratos.

El electrodo resultó también apto para la electrodiálisis, a causa de que admite con facilidad el cambio de

5. polos.

Se utilizó también el electrodo en cuestión en un procedimiento de deposición galvánica de metal, en el que se depositaba oro sobre cobre a partir de un baño de la composición siguiente: cloruro de oro, 30 g/litro; ácido nítrico

10. (gravedad específica, 1,19), 25 cc/litro; cloruro sódico, 12 g/litro; ácido sulfúrico (gravedad específica, 1,025), 13, g/litro (+ aclaradores orgánicos). Por medio de este baño, a 70°C y con una densidad de corriente de 8 a 10 Amp/m², se obtuvo un excelente chapeado sobre el cátodo, y la sobretensión en el ánodo fué tal que no se produjo ningún perjuicio

15. al baño.

EJEMPLO 2

20. 80 cc de solución de $TiCl_3$ en H_2O (25% de TiO_2)
1 g de $RuCl_3$.

Se absorbió esta mezcla a presión subatmosférica en un ánodo de grafito que se había sometido previamente a vibraciones ultrasónicas por 10 minutos. A continuación se calentó el ánodo en corriente de aire por 1/2 hora y

25. a temperatura de 300 a 800°C. Se repitió este tratamiento

cuatro veces. El electrodo resultante presentó una capa de óxido de rutenio, coprecipitado con óxido de titanio; el óxido de titanio se hallaba en proporción de 98,4% molar de TiO_2 y existía 1,6% molar de RuO_2 .

5. Se depositó un ánodo de grafito, no tratado, en una celda de cloruro de metal alcalino que contenía 28% de salmuera con pH de 2,5 aproximadamente y a temperatura de 80°C, como electrólito, y un cátodo de mercurio. La distancia entre el ánodo y el cátodo era menor de 2,5 mm.
10. Se hizo pasar por la celda una corriente de 8000 Amp/m² de densidad. El ánodo tuvo primeramente una sobretensión de unos 400 milivoltios, que descendió a 360 y al cabo de considerable tiempo aumentó hasta 450 milivoltios. Además, el ánodo no tratado mostró marcada erosión al cabo de breve rato, y como resultado la solución de salmuera se ennegreció con el grafito desprendido. Aparte de la contaminación del líquido del baño, el grafito suelto causó corrientes erráticas, lo que dio por resultado pérdida de eficacia y descarga de la amalgama. Además, el espaciado entre el ánodo y el cátodo necesitó ajuste a intervalos regulares, porque este espaciado cambió a consecuencia de la erosión del ánodo, produciendo pérdidas de energía en el electrólito.
15. El electrodo según este Ejemplo, colocado en el mismo electrólito en las mismas condiciones, tuvo una sobretensión de 70 milivoltios solamente. sobretensión que se mantuvo constante durante un tiempo considerable. Además, el
- 20.
- 25.



baño se mantuvo límpido y el ánodo no mostró erosión. En consecuencia, no sólo no se contaminó el electrólito, sino que los electrodos no necesitaron ajuste.

- El electrodo según este invento se utilizó también
5. como ánodo en un sistema de protección catódica de tipo convencional y actuó de manera excelente.

E J E M P L O III

10. Se limpió bien una placa de tantalio, se la asperizó mecánicamente y se preparó la mezcla de revestimiento que sigue:

15. 18 cc de alcohol isopropílico
1 g de cloruro de iridio
2 g de cloruro de platino
4 g de titanato de isopropilo
3 cc de esencia de anis (agente reductor).

En lugar del aceite de anis puede emplearse también esencia de lavanda o linalol.

20. Se cepilló la mezcla sobre la placa de tantalio varias veces y a continuación se calentó la base revestida a temperatura de 600°C, por varios minutos. El electrodo resultante presentó una capa de iridio y platino, coprecipitados con óxido de titanio; el óxido de titanio se hallaba en proporción de 65,8% molar, además de 12,65% molar de iridio
25. y 21,55% molar de platino.



Este electrodo actuó de manera excelente en procedimientos electrolíticos para la preparación de cloro y oxígeno, en la oxidación de compuestos orgánicos y en baños galvánicos.

5.

E J E M P L O IV

Se desengrasó una placa de circonio y se preparó la mezcla de revestimiento siguiente:

10.

- 10 cc de agua
- 1 g de cloruro de oro
- 3 cc de solución al 25% de cloruro de titanio
- 0,1 cc de agente humectante

15. Se cepilló esta mezcla sobre la placa desengrasada y se calentó la placa al aire, a temperatura de 200 a 300°C y con presión sobreatmosférica. Este tratamiento se repitió ocho veces.

20. El electrodo resultante tenía una capa de óxido de oro coprecipitado con óxido de titanio; el óxido de titanio se hallaba en proporción de 74% molar, y el óxido de oro en proporción de 26% molar.

Este electrodo actuó de manera excelente en soluciones diluidas de ácido sulfúrico.

25. E J E M P L O V

Se desengrasó una varilla de titanio y luego se la



365482

desoxidó durante 8 horas en una solución al 10% de ácido oxálico, a 90°C. A continuación se cepilló la varilla con la mezcla siguiente:

5. 30 cc de solución de $TiCl_3$ en agua
 3 g de cloruro férrico anhidro
 1 g de cloruro ferroso.

A continuación se calentó la varilla en un espacio lleno de una mezcla de vapor y aire, a temperatura de 450 a 600°C y por 1 a 2 horas.

10. La varilla resultante se conectó en un sistema de protección catódica. El electrodo actuó de manera excelente en soluciones alcalinas con densidades de corriente hasta 1000 Amp/m².

E J E M P L O VI

15. 6,2 cc de alcohol butílico
 0,4 cc de ácido clorhídrico al 36%
 1 g de acetilacetato de circonio
 1 g de cloruro de iridio, seco.

20. Se aplicó la solución a una base de circonio de la manera que se ha descrito en el ejemplo IV. La base se había desengrasado previamente, desoxidado y sometido a vibración ultrasónica. Después de aplicada la solución, se calentó la base durante varios minutos a 500-700°C, sujetándola entre dos placas de cobre caldeadas en toda su superficie. Esto



1959

- dió por resultado un calentamiento muy uniforme de toda la superficie, que fué muy beneficioso para la calidad del ánodo. El tratamiento se repitió varias veces. La proporción de óxido de circonio a óxido de iridio en la mezcla se había elegido de modo que se hallara en ella más del 50% molar de óxido de circonio. El ánodo así compuesto mostró excelente aptitud para toda clase de procesos electrolíticos, particularmente para la electrólisis de soluciones de ácido sulfúrico y de soluciones de sulfatos.

10.

E J E M P L O VII

- 9 cc de alcohol butílico
0,4 cc de ácido clorhídrico al 36%
1 g de cloruro de paladio
3 cc de tantalato de pentaetilo.

15.

- Se sumergió una base de tantalio en la solución anterior y, después de secarla, se la calentó a 500-800°C para depositar sobre ella una mezcla de 62% molar de óxido de tantalio y 38% molar de óxido de paladio. Se repitió este tratamiento seis veces. La base de tantalio era un tubo delgado que, después de terminado el revestimiento, se proveyó de una varilla de cobre que actuaba como conductor de corriente, a causa de que el tubo de tantalio no comprendía metal suficiente para ser capaz de transportar corriente sin pérdidas indebidas. Para asegurar el contacto idóneo entre el tubo de tantalio y la varilla de cobre, se chapeó electrolí-

20.

25.



ticamente con cobre la superficie interna del tubo de tantalio. El contacto íntimo entre la varilla de cobre y la capa interna de cobre se obtuvo aplicando en medio estaño fundido y dejando que el estaño se solidificara.

5. El ánodo hecho de esta manera resultó de excelente aptitud para fines de protección catódica con una tensión aplicada superior a 20 voltios, y es también un ánodo excelente para la preparación de hipocloritos.

10. E J E M P L O . V I I I

6,2 cc de alcohol butílico
0,4 cc de ácido clorhídrico al 36%
1 g de cloruro de rutenio
3 cc de pentaetilato de niobio.

15. Se desengrasó una base de niobio y se la conectó como ánodo en un electrólito, para formar sobre ella una capa de óxido. A continuación se lavó esta capa a fondo y se la secó. El ánodo, con la capa de óxido encima, se sumergió en la solución anterior y se sometió a calentamiento de alta frecuencia, a 600°C y con presión subatmosférica de 100 mm de Hg, para convertir los reactivos en la mezcla deseada. Este tratamiento se repitió varias veces hasta que la mezcla deseada se halló presente sobre el niobio en un espesor de 2 micras.

25. El ánodo así compuesto mostró excelente aptitud



para toda clase de procesos electrolíticos, tales como la preparación de cloro, de cloratos y de hipocloritos, para la esterilización de piscinas, etc.

5. E J E M P L O IX

Se desengrasó y desoxidó una placa de titanio y a continuación se le aplicó por electrólisis una capa de óxido de 1 mm aproximadamente de espesor.

10. Se pintó sobre la placa una mezcla de:

10 cc de alcohol butílico

1 g de óxido de rutenio en polvo

3 cc de titanato de butilo.

15. y se la convirtió en la mezcla deseada a temperatura de 300 a 600°C. Este tratamiento se repitió las veces necesarias para que sobre la superficie de la placa de titanio quedaran 10 g/m² de la mezcla deseada.

20. El ánodo hecho de esta manera mostró excelente aptitud para la preparación electrolítica de cloro y compuestos de cloro y para fines de protección catódica.

El óxido formado electrolíticamente sobre el titanio favorece considerablemente la adherencia de la mezcla formada.

25. E J E M P L O X

Se trató previamente de la manera conocida una placa



metálica de niobio, expandida, y a continuación se la cepilló con una solución de:

- 10 cc de agua
- 1 g de cloruro de rutenio
- $\frac{1}{2}$ cc de ácido clorhídrico (al 35%)
- 5. 2 g de hidróxido de titanio.

A continuación se calentó la placa a 400-700°C por varios minutos, hasta que se hubo formado la mezcla deseada. Se repitió este tratamiento hasta que sobre la superficie se hallaron 6 g/m² de la mezcla.

- 10. Este ánodo mostró excelente aptitud para la electrólisis de soluciones alcalinas.

EJEMPLO XI

Se desengrasó y desoxidó una placa de aluminio de la manera convencional. Luego se preparó una mezcla de:

- 15. 10 cc de alcohol isopropílico
- 1 g de bromuro de aluminio
- 1 g de cloruro de platino
- 0.01 g de yodo.

- 20. Se sumergió en esta mezcla la placa de aluminio y se la calentó a 400°C para formar la mezcla requerida, constituida por 62,2% molar de Al₂O₃ y 37,8% molar de PtO₂.

Se repitió este tratamiento varias veces aplicando la mezcla a la placa ya sea por inmersión o por pintura.



El electrodo hecho de este modo tiene excelente aptitud para la electrólisis de compuestos de ácido bórico.

E J E M P L O XII

5. Se preparó la mezcla siguiente:
- 10 cc de alcohol butílico
 - 6 cc de titanato de butilo
 - 2 g de grafito (puede substituirse por nitruro de titanio, carburo de tantalio o sulfuro de renio).
10. Se pintó con esta mezcla una base de titanio y se la calentó a temperatura de 400 a 700°C. Este tratamiento se repitió varias veces.
- Un ánodo así revestido con grafito y óxido de titanio es particularmente apto para electrólisis en las que resulta deseable una densidad baja de corriente; por ejemplo, la protección catódica de objetos subterráneos.
15. Los ánodos en los que la capa contiene además del óxido de titanio un nitruro, un carburo o un sulfuro, son resistentes a las densidades altas de corriente en diversos
20. electrolitos.

E J E M P L O XIII

25. 2 g de quelato de titanio
- 1 g de quelato de rutenio
- Se mezclaron íntimamente estos dos quelatos en



- estado seco y a continuación se los depositó en el fondo de un recipiente que podía cerrarse y calentarse. Se introdujo en el recipiente una varilla de titanio desengrasada y desoxidada, cubierta en el 98% por una capa de laca de silicona resistente al calor. Calentando los quelatos, se evaporó sobre el 2% del titanio expuesto una mezcla de óxido de titanio y óxido de rutenio, y la forma cristalina requerida se obtuvo por sinterización. Una pequeña cantidad de vapor de ácido clorhídrico en el recipiente facilita la adherencia del óxido mixto. A continuación se quitó la capa de laca. El electrodo resultante tiene una superficie activa del 2% aproximadamente.
- 5.
- 10.

- Este electrodo presenta excelente aptitud como ánodo para la esterilización del agua en las piscinas o para la electrólisis de dos capas de líquido en la que se desee la electrólisis local de cualquiera de los líquidos.
- 15.

Como es lógico, pueden hacerse también de maneras diferentes a la descrita en este ejemplo ánodos revestidos en parte.

20.

E J E M P L O X I V

- 10 cc de alcohol butílico
- 2 cc de titanato de butilo
- 1 cc de tantalato de pentaetilo
- 1 cc de niobato de pentaetilo
- 1 g de cloruro, bromuro o yoduro de rutenio
- 0,1 g de cloruro de hidrógeno.
- 25.



Se desengrasó y desoxidó de manera conocida una base de circonio. Se pintó la base con la mezcla anterior y se convirtió ésta por calentamiento a 400-700°C en aire. Se repitió este tratamiento hasta que se hallaron en la superficie 40 g/m² de la mezcla deseada. El cristal mixto estaba constituido por los óxidos de titanio, tantalio y niobio, como óxidos de metales formadores de película, y por el óxido de rutenio, como conductor no formador de película.

Además, se formó térmicamente un poco de óxido de circonio sobre la superficie limitante de la mezcla y la varilla de circonio. La cantidad de óxidos de metales formadores de película fué de más del 50% molar, calculada respecto al total de la mezcla.

Un ánodo de este tipo es particularmente apto para toda clase de electrólisis, tales como la de compuestos de ácido sulfúrico, para la purificación de agua y para la preparación de cloratos.

E J E M P L O X V

Se desengrasó, se desoxidó y se sometió a vibración ultrasónica una placa de titanio. A continuación se depositó la placa como electrodo en una emulsión agitada que estaba compuesta por:

- 100 cc de agua
- 100 cc de acetona
- 5 g de mezcla, en división extremadamente fina, de óxido de platino (3 g) y óxido de titanio (2 g) coprecipitados
- 1 g de agente emulgente



El segundo electrodo estaba constituido por una placa de platino. Aplicando una tensión eléctrica de 10 a 100 voltios, se revistió electroforéticamente el titanio con un óxido mixto procedente de la emulsión. Después de separar del baño el titanio con la capa depositada sobre él, se le secó cuidadosamente y a continuación se le calentó a 400°C por varios minutos. La capa depositada electroforéticamente presentó excelente adherencia al titanio, y el ánodo hecho así resultó apto para varias clases de electrólisis.

10. La adherencia se facilita mucho oxidante preliminarmente la base de titanio por medio de calor o electrolíticamente y aplicando luego el óxido mixto por electroforesis.

Se repitió este ejemplo utilizando una mezcla de óxido de platino, óxido de titanio y dióxido de manganeso coprecipitados. Se obtiene así un ánodo que presenta gran sobretensión y propiedades catalíticas.

E J E M P L O XVI

20. Se desengrasaron, se desoxidaron y a continuación se colocaron en un baño galvánico de la composición siguiente:

100 cc de etanol

100 cc de agua

1 g de cloruro de rutenio

10 g de cloruro de titanio

25. dos varillas de titanio que a continuación se conectaron a una fuente de corriente alterna de 13 voltios y con una densi-



dad de corriente de 15 Amp/m^2 , a temperatura de 20 a 30°C y por un período de tiempo de unos 20 minutos.

Al cabo de unos 20 minutos ambas varillas estaban revestidas de una mezcla de óxido de titanio y óxido de rutenio, cuya adherencia se mejoró todavía más calentando a 400°C por 5 minutos.

El ánodo hecho de este modo tiene excelente aptitud para usarlo en diversas electrólisis efectuadas con densidad baja de corriente.

10.

E J E M P L O XVII

Se desengrasó una varilla de titanio y a continuación se la proveyó electrolíticamente de una capa de óxido de unas 5 micras de espesor. La varilla así tratada se colocó como ánodo en un baño (a 80°C) que contenía:

- 100 cc de agua
- 5 g de óxido de plomo amarillo
- 5 g de hidróxido sódico
- 3 cc de peróxido de hidrógeno
- 20. 10 cc de solución de cloruro de titanio (25% de TiO_2).

Se insufló aire en este baño con regularidad. La varilla de titanio tratada se conectó como ánodo y se utilizó como cátodo una placa de hierro. La diferencia de tensión entre el ánodo y el cátodo fué de unos 2-3 voltios, y la densidad de corriente de unos 5 Amp/m^2 .

25.



36 5482

Al cabo de una media hora, el ánodo de titanio estaba revestido de una mezcla de óxido de titanio y óxido de rutenio, cuyas propiedades pudieron mejorarse considerablemente calentando a 200-600°C.

5. Un ánodo tratado de este modo es apto para usar en electrólisis en las cuales no se necesitan densidades grandes de corriente.

E J E M P L O XVIII

10. Se desengrasó y desoxidó metal expandido de titanio que luego se pintó con la mezcla siguiente:

10 cc de alcohol butílico
1 g de cloruro de rutenio
3 cc de acetilacetato de circonio.

15. A continuación se calentó el producto a 400-700°C. Se repitió este tratamiento hasta que la mezcla sobre el titanio tuvo un espesor de $\frac{1}{2}$ micra.

20. Un electrodo hecho de este modo tiene excelente aptitud para la electrólisis de soluciones de compuestos de ácido sulfúrico; la resistencia del titanio al ácido sulfúrico aumenta considerablemente en virtud de la capa superficial mixta que contiene óxido de circonio.

E J E M P L O XIX

Se desengrasó y desoxidó un alambre de tantalio,



que luego se sumergió en una mezcla de:

- 10 cc de alcohol butílico
- 3 cc de titanato de butilo
- 1 g de cloruro de iridio.

5. A continuación se calentó el alambre a temperatura de 500 a 700°C y se repitió el tratamiento hasta que se hubieron depositado sobre la superficie del tantalio 2,5 g por m² a lo menos, de la mezcla de los óxidos.

10. Un alambre de tantalio así tratado tiene excelente aptitud para usarlo como ánodo en la protección catódica de las naves.

E J E M P L O XX

15. Se desengrasó, se desoxidó y se sometió a vibración ultrasónica una placa de titanio, que luego se lavó a fondo y se secó. A continuación se conectó esta placa como cátodo en un aparato en el que pueden depositarse metales en vacío. Como ánodos se conectaron una barra de platino y unas barras de titanio y la atmósfera del ambiente contenía tanto oxígeno que los materiales anódicos se depositaran sobre el
20. cátodo de titanio en forma de óxidos (una descripción detallada de este aparato se halla en la obra de L. Holland, "Vacuum Deposition", 1963, páginas 454-458).

25. Al cabo de varios minutos se había depositado sobre el titanio una mezcla de óxido de titanio y óxido de platino. El titanio así tratado tiene excelente aptitud para la elec-



trólisis de electrólitos acuosos.

E J E M P L O XXI

Se desengrasó niobio y a continuación se le aplicó una capa de óxido de 1 micra a lo menos de espesor. Esto puede efectuarse por vía electrolítica o térmica.

5.

Luego se preparó una pasta de:

10 cc de etanol

1 g de óxido de rutenio

4 g de óxido de titanio.

10.

Se combinó íntimamente esta mezcla, se la calentó, se la sinterizó, se la desmenuzó y se la volvió a combinar con 10 cc de etanol. La pasta resultante se aplicó en capa delgada al niobio oxidado y a continuación se calentó a temperatura de 450 a 700°C. Se repitió este tratamiento hasta que se hallaron en la superficie 10 g a lo menos de la mezcla deseada por m².

15.

Una placa de niobio así tratada tiene excelente aptitud para la electrolisis de electrólitos.

E J E M P L O XXII

20.

Se desengrasó una varilla de titanio de calidad blanda y luego se extendió sobre ella, con rodillo y bajo presión, una mezcla de más de 50% molar de óxido de titanio y menos de 50% molar de óxido de paladio. En alternativa, esta aplicación puede efectuarse por martilleo.



Los óxidos se prepararon disolviendo en agua, en las proporciones requeridas, sales hidrosolubles de los metales, que se precipitaron de la solución con lejía, se lavaron y se secaron cuidadosamente. De esta manera se obtuvo un

5. óxido mixto muy fino, que pudo martillearse o laminarse en el titanio sin perturbaciones indebidas. Como es lógico, pueden usarse igualmente bien otros métodos convencionales para preparar estos óxidos mixtos.

Además, como es natural, pueden tratarse de esta

10. manera otros metales que no sean el titanio.

E J E M P L O XXIII

6,2 cc de alcohol butílico
0,4 cc de agua

15. 3 cc de titanato de butilo
1 g de cloruro de rutenio

Se pintó con la solución anterior una base de titanio y se calentó tal como se ha descrito en el Ejemplo I.

Un ánodo hecho de este modo es particularmente apto

20. para la electrólisis de soluciones de sulfato de zinc o sulfato de cobre que puedan contaminarse con nitrato o cloruro, para la fabricación de los metales en cuestión.

E J E M P L O XXIV

25. Se desengrasó una placa de circonio y a continuación se le aplicó la mezcla deseada de óxido por medio del quema-



dor llamado "de plasma".

Se obtiene así una capa muy delgada, pero de excelente adherencia, y una placa de circonio provista de este recubrimiento resulta excelentemente apta para toda clase de

5. electrólisis.

N O T A



Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones como divisionales de la patente de invención nº 350.337 del 9.2.68, con prioridad de la demanda de la patente británica nº 6490/67 del 10.2.67.

5.

1.- Un método para efectuar una electrolisis, caracterizado en que el electrodo comprende una base de un material conductor resistente al electrólito y a los productos de la electrolisis de éste y una capa o recubrimiento sobre parte, a lo menos, de la superficie de dicha base, capa que está constituida por un material cristalino mixto que consta en esencia de un óxido, a lo menos, de un metal formador de película tal como se ha definido antes y un material, a lo menos, del grupo constituido por los conductores no formadores de película como se han definido antes, y por colocarse el electrodo en un electrólito y hacerse pasar corriente esencialmente continua por el electrodo y el electrólito con el electrodo como ánodo.

10.

15.

2.- Un método, según la reivindicación 1, caracterizado en que el electrodo comprende una base de un material conductor resistente al electrólito y a los productos de la electrolisis de éste y una capa o revestimiento sobre parte, a lo menos, de la superficie de dicha base, capa que está constituida por un material cristalino mixto que consta en esencia de un óxido, a lo menos, de un material formador de pelí-

20.

25.



- cula tal como se ha definido antes y un material, a lo menos, del grupo constituido por los conductores no formadores de película tales como se han definido antes, hallándose presente en relación molar superior al 50% el óxido del metal electrolítico formador de película, y en que el electrodo se coloca en un electrólito y se hace pasar corriente esencialmente continua por el electrodo y el electrólito, con el electrodo como ánodo.
- 5.
- 3.- Un método, según las reivindicaciones 1 y 2,
10. caracterizado por colocarse en un electrólito un electrodo constituido por una base de un material conductor resistente al electrólito y a los productos de la electrólisis de éste y por una capa sobre parte, a lo menos, de la superficie de dicha base, capa que consiste en un material cristallino mixto constituido en esencia por un óxido, a lo menos,
15. de un metal formador de película tal como se ha definido antes y por un material, a lo menos, del grupo constituido por los conductores no formadores de película tales como se han definido antes y hacerse pasar una corriente esencialmente continua por el electrodo y el electrólito, con
20. el electrodo como ánodo.
- 4.- Un método, según las reivindicaciones 1 a 3,
25. caracterizado por colocarse en un electrólito un electrodo que comprende una base de un material conductor que es, por lo menos por fuera, resistente al electrólito y a los productos de la electrólisis de éste y una capa sobre parte,



- a lo menos, de la superficie de dicha base, capa que consiste en un material cristalino mixto constituido en esencia por un óxido, a lo menos, de un metal formador de película tal como se ha definido antes y un material, a lo menos, del grupo constituido por los conductores no formadores de película tales como se han definido antes, hallándose presente en relación molar superior al 50% de dicho óxido del metal formador de película, y hacerse pasar una corriente esencialmente continua por el electrodo y el electrolito, con el electrodo como ánodo.

- 5.- Un método, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por establecerse un electrolito, que contiene los elementos del producto químico que ha de prepararse, en una célula electrolítica que comprende un electrodo colocado en el electrolito, electrodo que comprende una base de un material conductor resistente al electrolito y a los productos de la electrólisis de éste y una capa sobre parte, a lo menos de la superficie de dicha base, capa que está constituida por un material cristalino mixto que consta en esencia de un óxido, a lo menos, de un material formador de película tal como se ha definido antes y de un material, a lo menos, del grupo constituido por los conductores no formadores de película tal como se han definido antes, hacerse pasar una corriente electrolítica por el electrodo y el electrolito, con el electrodo, como ánodo, y recuperarse de la célula el producto químico.



6.- Un método, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por establecerse un electrólito, que contiene los elementos del producto químico que ha de prepararse, en una célula electrolítica que comprende un electrodo colocado en el electrólito, electrodo que comprende una base de un material conductor que es, por lo menos en el exterior, resistente al electrólito y a los productos de la electrólisis de éste y una capa sobre parte, a lo menos, de la superficie de la base, capa constituida por un material cristalino mixto que consta en esencia de un óxido, a lo menos, de un metal formador de película tal como se ha definido antes y de un material, a lo menos, del grupo constituido por los conductores no formadores de película tales como se han descrito antes, hallándose presente en relación molar superior al 50% dicho óxido de un metal formador de película, hacerse pasar una corriente electrolítica por el electrodo y el electrólito, con el electrodo como ánodo, y recuperarse de la célula el producto químico.

7.- Un método, según la reivindicación 6, caracterizado en que el ánodo actúa con una sobretensión de 70 a 250 mV, medida contra un electrodo de calomelano en un electrólito que contenga cloruro.

8.- Un método, según la reivindicación 6, caracterizado en que el electrólito es una solución acuosa de un compuesto elegido en el grupo de los haluros, las sales metálicas,



los nitratos y los sulfatos.

9.- Un método, según la reivindicación 6, caracterizado en que se añade a un compuesto orgánico insaturado cloro formado en el ánodo.

5. 10.- Un método, según la reivindicación 6, caracterizado en que se forma cloro en el ánodo y se forma un clorato por medio de dicho cloro.

10. 11.- Un método, según la reivindicación 2, caracterizado por aplicarse, para efectuar una protección catódica, un voltage impreso.

12.- Un método, según la reivindicación 2, caracterizado por efectuarse una electrodiálisis en la que la polaridad de la corriente eléctrica se invierte de cuando en cuando.

15. 13.- Un método para efectuar una electrolisis.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 42 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara, acompañadas de los dibujos reglamentarios.

20. Madrid a, 31 de Marzo de 1.969

p.a.


FERNANDO JOSÉ RODRIGUEZ



FIG. 1

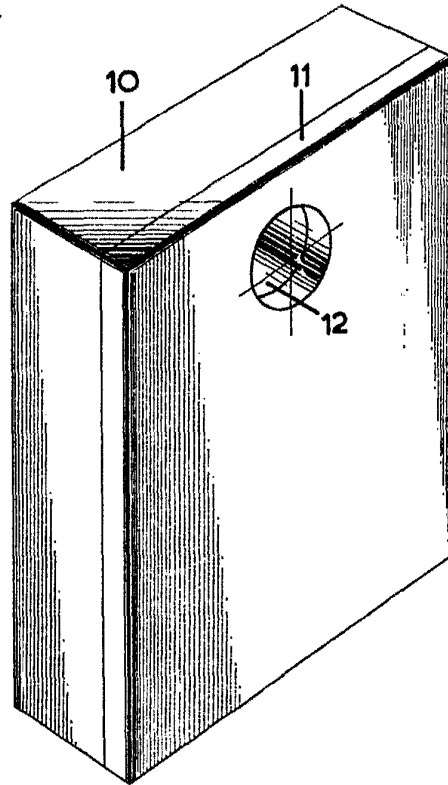
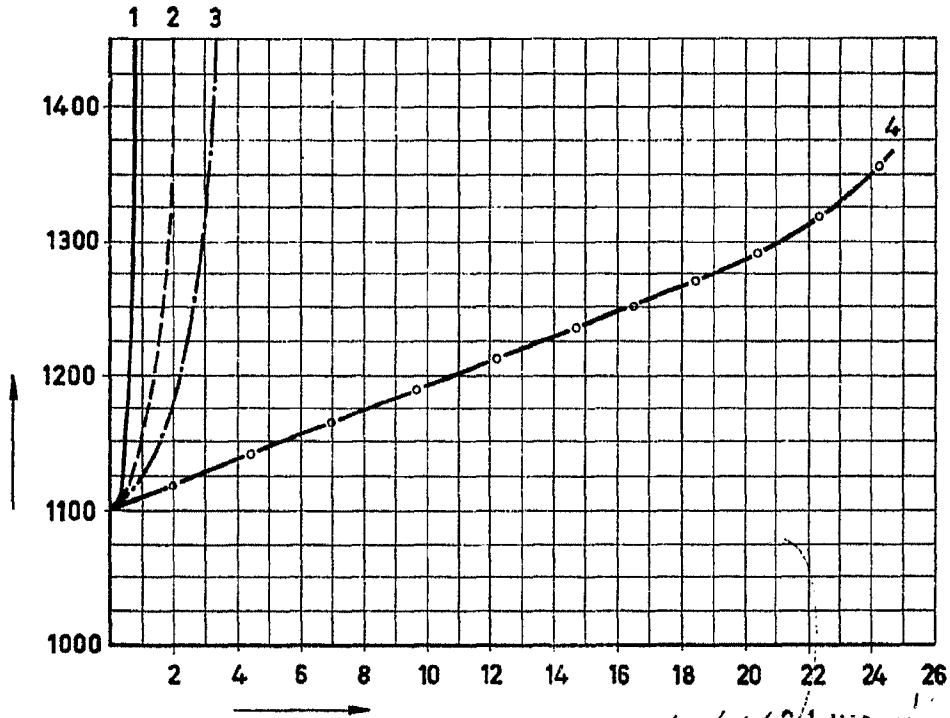


FIG. 2



Madrid, 3/1 MAR. 1969
Jaime Bern
P.P.