

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA



|    |    |    |                       |    |    |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | 442957                | 10 | A1 |
|    |    | 21 |                       |    |    |
|    |    | 22 | FECHA DE PRESENTACION |    |    |
|    |    |    | 25-11-1.975           |    |    |

P.- 61.871

PATENTE DE INVENCION

S.N. 527.355

|    |              |    |          |    |        |
|----|--------------|----|----------|----|--------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA    | 33 | PAIS   |
| 31 | NUMERO       |    |          |    |        |
|    | 527.355      |    | 26-11-74 |    | EE.UU. |
|    | 631.949      |    | 17-11-75 |    | EE.UU. |

|    |                     |    |                             |    |                                   |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|    |                     |    | C08F                        |    |                                   |

|    |  |
|----|--|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION                                   |
|    | "UN METODO DE PRODUCIR UN COMPLEJO POLIMERO INORGANICO". |

|    |                  |
|----|------------------|
| 71 | SOLICITANTE (SX) |
|    | GEORGE G. MERKL  |

|  |
|--|
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE  |
| 46 Sunset Court, Haworth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América. |

|    |                      |
|----|----------------------|
| 72 | INVENTOR (XX)        |
|    | El mismo solicitante |

|    |              |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
|    |              |

|    |                                  |
|----|----------------------------------|
| 74 | REPRESENTANTE                    |
|    | DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ |

12. 3. 1975



RESUMEN DEL INVENTO

5 El presente invento se dirige a la producción de complejos monómeros inorgánicos multimetálicos desconocidos hasta ahora y complejos polímeros inorgánicos, generados a partir de ellos y soluciones acuosas que los contienen.

10 La teoría química clásica sugeriría que, cuando se disuelve un metal en, o se desgasta o erosiona en presencia de, un álcali y una fuente de  $NH_2$  tal como amoníaco, resultará la formación de una sal. Por ejemplo, empleando aluminio como un metal típico, se puede esperar que en un medio alcalino que contiene amoníaco acuoso e hidróxido de sodio se formará una sal de aluminio, el aluminato de sodio. Además, la teoría química clásica también prediciría que la adición de un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, a un medio de amoníaco acuoso daría como resultado una liberación inmediata de amoníaco. Estas consecuencias reactivas típicas de las interacciones mencionadas se evitan inesperadamente por los métodos del presente invento.

20 De acuerdo con el presente invento, una cantidad de metal no alcalino, que puede ser uno o más metales seleccionados de los metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la Tabla periódica, se introduce primeramente en un recipiente de reacción que contiene un me

12 FEB 1975



5            dio acuoso. Se proporciona al recipiente de reacción un suministro de una fuente de grupos  $\text{NH}_2$  reactivos, preferiblemente amoníaco acuoso. Esto se realiza preferiblemente saturando primero el amoníaco acuoso y después de ello burbujeando, en el sistema a medida que se necesite, amoníaco gaseoso adicional, con o sin reflujo. En presencia de la fuente de grupos  $\text{NH}_2$  reactivos, se añade un hidróxido de metal alcalino al medio de reacción.

10            El hidróxido de metal alcalino se añade de tal forma que proporcione y asegure un contacto íntimo entre los iones de metal alcalino formados y el metal no alcalino en unas zonas localizadas en la proximidad inmediata del metal no alcalino y que produzca un pH  
15            muy elevado en esta zona localizada, próximo a un valor de 14.

20            La velocidad de adición del hidróxido de metal alcalino así como su forma física (preferiblemente, en forma de gránulos sólidos) tendrá un efecto comprensible sobre el mantenimiento de la concentración elevada y el pH elevado en las zonas localizadas de contacto íntimo. Además, la velocidad del hidróxido de metal alcalino deberá ser tal que fije cantidades sustanciales de grupos  $\text{NH}_2$  en una reacción con el hidróxido de metal  
25            alcalino y el metal no alcalino, que es de naturaleza endotérmica.



En presencia de la fuente de grupos  $\text{NH}_2$ , la adición del hidróxido de metal alcalino en la forma antes descrita da como resultado una erosión del metal no alcalino, con lo cual se producen iones metálicos en el medio de reacción que entran en reacción con los grupos  $\text{NH}_2$  y los iones de metal alcalino para formar un complejo de amida bimetálico inorgánico que, como se explica más adelante, se denominará un complejo monómero inorgánico.

En un momento subsiguiente en la reacción, dictado principalmente por las proporciones relativas de los reaccionantes, la reacción desarrolla espontáneamente una fase exotérmica, que se caracteriza por disolución o erosión aumentada del metal o metales presentes. Esto señala el final de la producción del complejo monómero inorgánico y el comienzo de una reacción de polimerización que da como resultado la formación de un complejo polímero inorgánico.

La reacción puede terminarse en cualquier momento bien durante la fase endotérmica o la fase exotérmica retirando el metal que no ha reaccionado del medio de reacción. El producto de la fase endotérmica de la reacción parece ser un complejo inorgánico que incluye el metal alcalino, uno o más metales no alcalinos que han reaccionado con él y cierto número de grupos  $\text{NH}_2$ .

12 FEB



5 Este complejo inorgánico parece también ser al menos el precursor de la unidad repetitiva básica del complejo polímero inorgánico producido durante la fase exotérmica de la reacción. Sin embargo, debido probablemente a la absorción del hidrógeno desprendido y a una disgregación evidente de al menos algunos grupos  $\text{NH}_2$  durante la reacción de la fase exotérmica, el complejo polímero inorgánico parece contener grupos hidruro (H) además de metal alcalino, metal o metales no alcalinos y grupos

10  $\text{NH}$  y  $\text{NH}_2$ . En cualquier caso, como se cita en la presente memoria, la expresión "complejo monómero inorgánico" se empleará para referirse al producto obtenido durante la reacción de fase endotérmica, mientras que la expresión, "complejo polímero inorgánico" se empleará para

15 referirse al producto formado durante la reacción de fase exotérmica. Como se explica más adelante con mayor detalle, la presencia de cada uno de los grupos en los complejos monómeros y polímeros ha sido establecida por técnicas analíticas.

20 Los expertos en la técnica reconocerán que con el fin de evitar la formación de sales y/o la liberación de grandes cantidades de amoníaco, la adición del hidróxido de metal alcalino debe ser a una velocidad tal que cantidades sustanciales de los grupos  $\text{NH}_2$ , a medida que

25 se aportan al sistema, son absorbidas y fijadas en el

11.12.75

12 FEB



5 complejo. Esto estará influido en algún grado por la velocidad a la que se desgasta el metal no alcalino, proporcionando iones para la reacción. Aunque se desprenderá necesariamente algo de amoníaco de la reacción a medida que el hidróxido de metal alcalino, entra en solución este efecto puede hacerse mínimo por reflujo y/o burbujeo de amoníaco gaseoso adicional en el medio de reacción.

10 Se prefiere añadir el hidróxido de metal alcalino a un medio acuoso que haya sido saturado previamente con la fuente de grupos  $\text{NH}_2$ . Sin embargo, es igualmente aceptable en la práctica del presente invento, añadir la fuente de grupos  $\text{NH}_2$  (por ejemplo, amoníaco acuoso, amoníaco gaseoso o una fuente  $\text{NO}_x$ ) a un medio acuoso que contenga ya algo de hidróxido de metal alcalino  
15 disuelto, entendiéndose de nuevo que dicha adición debe ser a una velocidad tal que se liberen y sean captados sustancialmente los grupos  $\text{NH}_2$  de su fuente, mientras que se desarrolla la fase endotérmica requerida y  
20 existen zonas localizadas de pH próximo a 14. De forma similar, está dentro del alcance del presente invento alimentar simultáneamente tanto el hidróxido de metal alcalino como la fuente de grupos  $\text{NH}_2$  al medio de reacción a velocidades tales que se efectúe este mismo resultado.

25 Los expertos en la técnica apreciarán que al



gunos metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la Tabla periódica se disolverán o desgastarán naturalmente en el medio alcalino acuoso, algunas veces incluso sin la asistencia de una reacción preliminar entre el metal alcalino y los grupos  $\text{NH}_2$ . En cuanto a estos metales, el método anterior transcurre fácilmente sin aplicación de fuentes externas para desarrollar la fase endotérmica y/o la fase exotérmica de la reacción. Es decir, la introducción de los reaccionantes de acuerdo con la secuencia anterior desarrolla una endotermia natural que conduce a una fase exotérmica natural. Sin embargo, cuando el metal particular utilizado no se disuelve o desgasta fácilmente en el medio de reacción, puede ser ventajoso en ciertas circunstancias provocar la reacción de uno o más modos.

Por ejemplo, un aumento en la velocidad de reacción puede alcanzarse por uno o más de los modos siguientes:

- un aumento en la superficie específica eficaz del metal o los metales que reaccionan con el hidróxido de metal alcalino y la fuente de grupos  $\text{NH}_2$ ;
- despolarización de la superficie específica del metal o metales para aumentar el ataque de hidrógeno y la erosión de este metal o metales, tal como por ejemplo, por adición de uno o más



metales que se desgastan fácilmente en contacto con los metales duros para desgastar metales y/o aplicación de corriente eléctrica;

5 enfriamiento externo del medio de reacción para obligar a los reaccionantes a entrar en la fase en  
dotérmica de la reacción con la captación concurrente en la forma del complejo monómero inorg  
gánico de los iones de metales alcalinos, grupos amino y metal o metales desgastados; y/o  
10 la aplicación de calor externo subsiguiente a la fase endotérmica de la reacción con el fin de iniciar la fase exotérmica de la reacción en donde ocurre la polarización del complejo monómero inorgánico.

15 Es práctica general de acuerdo con el método del presente invento emplear el metal o metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la Tabla periódica en cantidades en exceso de la que se esperaría que reaccionara con la fuente de grupos  $\text{NH}_2$  y el hidróxido de metal  
20 alcalino. Puesto que la erosión del metal o metales no alcalinos es esencial tanto para la producción de complejo monómero inorgánico como para la producción de complejo polímero inorgánico, la terminación de la reacción ya sea en la fase endotérmica o durante o después de la  
25 fase exotérmica puede conseguirse fácilmente separando cualquier metal o metales no alcalinos que no hayan reaccionado del medio de reacción.



Tanto el complejo monómero inorgánico como el complejo polímero inorgánico producido por el método del presente invento tiene varias utilidades establecidas. Por ejemplo, el complejo monómero inorgánico se ha encontrado particularmente adecuado para la producción de jabones y de formulaciones blanqueadoras de la forma descrita en la solicitud de patente de EE.UU. pendiente 534.084, presentada en 23 de Diciembre de 1974. Entre los diversos empleos hasta ahora determinados para el complejo polímero inorgánico, uno de los más importantes es el empleo del complejo, en solución acuosa, para revestir electrolíticamente uno o más de los diversos metales de los grupos I-VIII de la Tabla periódica en diversos sustratos.

#### DESCRIPCION DE LOS LIBUJOS

En los dibujos:

La Figura 1 es una ilustración esquemática de las variables dinámicas de reacción del método del presente invento, que representa gráficamente la temperatura y la erosión del metal no alcalino, el consumo del metal alcalino, el consumo de amoníaco y el pH en función del tiempo para un sistema modelo Si-Na y Si-K;



En dicha figura 1, en ordenadas se representa de izquierda a derecha (a) moles, (b) pH y (c) temperatura en °F, mientras que en el eje de abscisas se representa el tiempo en horas.

5 El significado de cada una de las curvas es el siguiente:

- Curva de temperatura y erosión de Si en el sistema Si-Na
- 10 ----- Consumo de NH<sub>3</sub> en el sistema Si-Na
- Consumo de NaOH en el sistema de Si-Na
- Curva de temperatura y erosión de Si en el sistema Si-K
- .-.-. Consumo de NH<sub>3</sub> en el sistema Si-K
- 15 .----- Consumo de KOH en el sistema Si-K
- pH del sistema Si-Na

20 La Figura 2 es un diagrama de grupos identificables por análisis infrarrojo superpuesto sobre un diagrama de registro de infrarrojo;

La Figura 3 es un registro de infrarrojo de un sistema Si-Na después de la fase endotérmica de la reacción;

25 La Figura 4 es un registro infrarrojo de un



- sistema Si-Na de una solución transparente que resulta de secar a vacío a 80°C el producto después de la fase exotérmica de la reacción;
- 5 La Figura 5 es un registro infrarrojo de un sistema líquido Si-K después de la fase exotérmica de la reacción;
- La Figura 6 es un registro infrarrojo de un sistema deshidratado sólido Si-K
- 10 después de la fase exotérmica de la reacción;
- La Figura 7 es un registro infrarrojo de un sistema líquido Si-Na después de la fase exotérmica de la reacción;
- 15 La Figura 8 es un registro infrarrojo del sistema Si-Na de la Figura 7 después de secar a 93°C;
- La Figura 9 es un registro infrarrojo del sistema Si-Na de la Figura 7 después
- 20 de secar a 232°C;
- La Figura 10 es un registro infrarrojo del sistema Si-Na de la Figura 7 después de secar a 1.093°C;
- 25 La Figura 11 es un registro infrarrojo de un sistema Zn-K;

12 FEB 1975



- La Figura 12 es un registro infrarrojo de un sistema Ta-Na;
- La Figura 13 es un registro infrarrojo de un sistema Sn-Na;
- 5 La Figura 14 es un registro infrarrojo de un sistema Be-K;
- La Figura 15 es un registro infrarrojo de un sistema Zn-Na;
- La Figura 16 es un registro infrarrojo de un sistema Nb-K;
- 10 La Figura 17 es un registro infrarrojo de un sistema Mo-Na;
- La Figura 18 es un registro infrarrojo de un sistema Al-Na;
- 15 La Figura 19 es un registro infrarrojo de un sistema Fe-Na;
- La Figura 20 es un registro infrarrojo de un sistema Bi-Na;
- La Figura 21 es un registro infrarrojo de un sistema In-K;
- 20 La Figura 22 es un registro infrarrojo de un sistema Ti-Na;
- La Figura 23 es un registro infrarrojo de un sistema Co-Na;
- 25 La Figura 24 es un registro infrarrojo de un

12 FEB 1970



sistema Si-Na con Na al 10%, eficaz para la producción de piedras preciosas;

5

La Figura 25 es un registro infrarrojo de un sistema Si-Na con Na al 5%, eficaz para la producción de piedras preciosas;

10

En las Figuras 2-25, en ordenadas se representa la transmitancia en % y en abscisas el número de ondas en  $cm^{-1}$

A

- W = débil
- M = medio
- S = fuerte
- VS= muy fuerte

15

La Figura 26 es una curva termogravimétrica en el intervalo de 25 $^{\circ}$ -1.000 $^{\circ}$ C para un sistema Si-Na del presente invento;

En dicha Figura 26 el significado de las curvas es el siguiente

20

B

- . — Cambio de peso real
- Cambio de peso escala ampliada (10 aumentos)
- — — Velocidad de cambio de peso
- Señal diferencial ( $T_{muestra} - T_{referencia}$ )
- .-.-. Crisol a temperatura de referencia

25

La Figura 27 es una curva termogravimétrica del sistema Si-Na de la Figura 26 en



el intervalo de temperatura de 900-  
-2.300°C.

C En dicha Figura 27 el significado de las curvas es el mismo que en la Figura 26.

5

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

El método del presente invento para la producción tanto del complejo monómero inorgánico como del complejo polímero inorgánico se lleva a cabo totalmente en un medio de reacción acuoso. Como resultado, el complejo monómero inorgánico y el complejo polímero inorgánico se producen en forma de soluciones acuosas de estos productos. Para la mayoría de las aplicaciones, será innecesario separar los productos de la solución acuosa. Esto es debido a las importantes utilidades consideradas para los productos del presente invento, por ejemplo, la utilización del complejo monómero en la producción de jabones y formulaciones blanqueadoras, o del complejo polímero en soluciones de revestimiento electrolítico se consideran para empleo en forma de solución acuosa.

10

15

20

Se requieren los reaccionantes siguientes:

- (a) al menos un metal no alcalino seleccionado de los grupos I-VIII de la Tabla Periódica;
- (b) un hidróxido de metal alcalino; y
- (c) una fuente de grupos reactivos  $\text{NH}_2$ .

25



Estos reaccionantes se discuten individualmente a continuación.

El metal no alcalino

5 En el método del presente invento, el reaccionante metálico puede ser cualquier metal no alcalino de los grupos I-VIII de la Tabla Periódica. Los ejemplos representativos, no limitativos, de los metales no alcalinos aplicables incluyen:

|    |             |   |
|----|-------------|---|
|    | Grupo I-B   | cobre, plata, oro                       |
| 10 | Grupo II-A  | berilio, magnesio                       |
|    | Grupo II-B  | cinc, cadmio                            |
|    | Grupo III-A | aluminio, galio, indio                  |
|    | Grupo IV-A  | silicio, estaño, plomo                  |
|    | Grupo IV-B  | titanio, circonio, hafnio               |
| 15 | Grupo V-A   | antimonio, bismuto                      |
|    | Grupo V-B   | vanadio, niobio, tántalo                |
|    | Grupo VI-A  | selenio, telurio                        |
|    | Grupo VI-B  | cromo, molibdeno, wolframio             |
|    | Grupo VII-B | manganeso                               |
| 20 | Grupo VIII  | hierro, cobalto, níquel, paladio, rodio |

25 Debe reconocerse que aunque el silicio, como miembro del grupo IV-A, no está generalmente definido como un elemento metálico, el silicio actua en el método del presente invento como un metal no alcalino. Por con-



siguiente, la expresión "metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica" significa que abarca cualquiera y todos los metales anteriores y equivalentes, incluyendo silicio. Así, debe reconocerse además, que la expresión "metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica" no abarca los metales alcalinos del grupo I-A. Los metales alcalinotérreos, calcio, estroncio y bario del grupo II-A, no están similarmente dentro del alcance de la expresión. Por otro lado, el berilio y el magnesio del grupo II-A pueden emplearse de modo aplicable en la práctica del invento y estos metales también caen dentro del alcance de la expresión "metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica" como se emplea en esta memoria.

Además de un único metal no alcalino, como se ha definido antes, el reaccionante metálico del presente invento puede comprender ventajosamente dos o más metales no alcalinos. Como se indicó previamente, los metales no alcalinos aplicables incluyen no solamente los metales de los grupos I-VIII de la tabla periódica que se disuelven o desgastan fácilmente en una solución alcalina acuosa, sino también los metales que no se disuelven fácilmente. Aparentemente, el método del presente invento, posiblemente por la formación intermedia in situ de las amidas alcalinas, proporciona un medio ambiente eficaz para desgastar dichos metales, como se explicará con más detalles subsiguientemente, con el fin de aumentar la reactividad, es decir, la velocidad de erosión y en-

12 FEB 1975  
U.S. AIR FORCE  
RECEIVED

trada en reacción de ciertos metales.

5 El metal no alcalino se emplea generalmente en forma sólida, con la excepción del galio, por ejemplo, que es líquido a temperatura ambiente. En términos amplios, puede establecerse que las variables dinámicas de la reacción se refieren a la superficie específica disponible del metal no alcalino. Cuando el metal no alcalino está en forma de trozos extremadamente grandes, puede ser insuficiente la superficie específica por peso unidad de metal no alcalino para erosión y reacción adecuadas de acuerdo con el método del presente invento. En este caso, o cuando el metal se desgasta lentamente y es difícil que reaccione, es conveniente a menudo aumentar la reactividad del metal aumentando la superficie específica disponible, tal como disminuyendo el tamaño de partícula del metal no alcalino. Debe tenerse cuidado, sin embargo, en no proporcionar un tamaño de partícula que sea suficientemente reactivo para que tenga lugar la erosión demasiado rápidamente y llegue a ser difícil alcanzar una fase endotérmica eficaz. Por otro lado, con algunos metales, una disminución del tamaño de partícula del metal no alcalino puede disminuir realmente las variables dinámicas de la reacción. Este último efecto parece ocurrir debido a la polarización del hidrógeno entre las

10

15

20

25



partículas de metal, no solamente en la superficie del metal en polvo sino también en la masa de las partículas de metal. Esto tiene el efecto de reducir el hidrógeno disponible para la erosión del metal. Su inversión o  
5 eliminación, se explica más adelante en la discusión que trata de las variables dinámicas de la reacción.

Para cualquier metal no alcalino particular o combinación de metales no alcalinos, la selección del tamaño y/o forma de las piezas metálicas puede determi-  
10 narse fácilmente por un experto en la técnica, basada en la observación de las variables dinámicas de la reac-  
ción. Sin embargo, en general a escala de laboratorio se ha encontrado que es particularmente eficaz un tama-  
ño de partícula de aproximadamente 1,27 cm a 2,54 cm de  
15 diámetro, para perdigón o esponja de metal no alcalino, para alcanzar los resultados ventajosos del presente in-  
vento. Naturalmente, el método del presente invento pue-  
de realizarse con igual eficacia empleando alambres, ho-  
jas u otras formas y configuraciones convenientes.

20

#### El hidróxido de metal alcalino

El hidróxido de metal alcalino utilizado como  
segundo reactivo en los métodos del presente invento pue-  
de comprender cualquier hidróxido de un metal del grupo  
25 I-A de la tabla periódica, principalmente hidróxido de



sodio, hidróxido de potasio o hidróxido de litio. Como se explicará con mayor detalle más adelante en relación con la discusión de los parámetros de la reacción, los iones de metal alcalino suministrados al medio de reacción por el hidróxido entran en reacción y forman un componente de los complejos inorgánicos producidos por la reacción. Además, el hidróxido de metal alcalino parece responsable primeramente de la liberación del amoníaco acuoso o amoníaco gaseoso o grupos  $NH_2$  y después de la fijación de estos grupos y de hacerlos accesibles a los iones del metal no alcalino desgastado en la formación de los productos del presente invento.

Como se explicará más adelante con mayor detalle, el hidróxido de metal alcalino particular empleado tiene algún efecto sobre las variables dinámicas de la reacción. El hidróxido de metal alcalino preferido de acuerdo con el presente invento es hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Aunque no favorece en la práctica del método del presente invento, se debe reconocer que en ciertas circunstancias todo o parte del hidróxido de metal alcalino puede sustituirse por uno de los hidróxidos de metal alcalinotérreo.

El hidróxido de metal alcalino, específicamente el hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, se disuelve en el medio acuoso en la reacción del presente



12 FEB

invento. El hidróxido de metal alcalino puede emplearse bien en forma sólida o en forma de una solución acuosa preparada del hidróxido de metal alcalino. En forma sólida, el hidróxido de metal alcalino puede estar en forma de gránulos, polvo o escamas. Los hidróxidos de metal alcalino tal como hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio absorben fácilmente dióxido de carbono. Es preferible, de acuerdo con el presente invento, evitar tanto como sea posible la absorción de dióxido de carbono puesto que el dióxido de carbono absorbido entra en la reacción en algún grado e interfiere la producción del complejo monómero inorgánico y el complejo polímero inorgánico. Sin embargo, no parecen necesarias precauciones extremas para evitar la absorción de dióxido de carbono.

Como se explicará después más completamente cuando se discutan los parámetros de la reacción, el hidróxido de metal alcalino de modo general se dosifica lentamente en el medio acuoso de tal forma que origine zonas localizadas en la proximidad del metal no alcalino, que contengan una concentración elevada de iones hidróxidos a una pH próximo a 14. El empleo de una forma sólida del hidróxido de metal alcalino es bastante ventajoso a este respecto, aunque también es practicable emplear su solución acuosa para esta dosificación o adición controlada.



La fuente de grupos NH<sub>2</sub>

5 Los estudios analíticos han mostrado que el complejo monómero inorgánico producido en el método del presente invento contiene grupos NH<sub>2</sub>. También indican los estudios que los NH<sub>2</sub> se convierten al menos en parte en hidruro (H) y grupos NH durante la polimerización para formar el complejo polímero inorgánico. Por consiguiente, el tercer reaccionante esencial en el método del presente invento comprende cualquier sustancia que, en las condiciones de la reacción, actúe como una fuente de grupos NH<sub>2</sub> reactivos.

10 En el procedimiento de reacción preferido, la fuente de grupos NH<sub>2</sub> comprende amoníaco acuoso. Los grupos NH<sub>2</sub> se liberan cuando este amoníaco acuoso entra en contacto reactivo con el hidróxido de metal alcalino. Como alternativa, puede emplearse amoníaco gaseoso, introduciendo el gas en el sistema de reacción del presente invento por cualquiera de las técnicas convencionales adecuadas, tal como burbujeo. El empleo de amoníaco gaseoso también permite de esta forma un suplemento del suministro de la fuente de NH<sub>2</sub> en cualquier etapa durante la fase de reacción endotérmica. Esto permite mejor control en algunas circunstancias y/o puede ser necesario para compensar las pérdidas previas de amoníaco.

25 Otra fuente alternativa de NH<sub>2</sub> aplicable para

12 FEB 1976



empleo en la práctica del presente invento puede formar-  
se directamente en el medio de reacción utilizando como  
reactivo un gas  $\text{NO}_x$ , es decir,  $\text{NO}$  y/o  $\text{NO}_2$  o ácido nítri-  
co. El empleo de gas  $\text{NO}_x$  o ácido nítrico como fuente de  
5 grupos  $\text{NH}_2$  reactivos parece aplicable debido a la ero-  
sión del metal no alcalino y a la producción de ion hi-  
drógeno concurrente. Estos iones hidrógeno reaccionan  
con los grupos  $\text{NO}_x$  en el medio de reacción, creando in  
situ los grupos  $\text{NH}_2$  reactivos. Estos grupos  $\text{NH}_2$  reacti-  
10 vos están luego disponibles para la formación de amida  
metálica y la formación del complejo monómero inorgáni-  
co. Cuando el metal no alcalino no se desgasta o erosio-  
na fácilmente en el medio de reacción por la adición del  
hidróxido de metal alcalino, puede ser necesario ayudar  
15 a la erosión de modo que se desarrollen los iones hidró-  
geno necesarios para la producción del grupo  $\text{NH}_2$  reacti-  
vo. Esto puede conseguirse, por ejemplo, suplementando  
el  $\text{NO}_x$  o el ácido nítrico con amoníaco gaseoso al comien-  
zo de la reacción.

20 Es una hipótesis que el reaccionante realmente  
responsable (al menos en parte) de la erosión del metal  
no alcalino y de la formación tanto del complejo monóme-  
ro inorgánico como el complejo polímero inorgánico es una  
amida de metal alcalino, formada in situ por la reacción  
25 de los iones de metal alcalino de hidróxido del metal al



calino con los grupos  $\text{NH}_2$  liberados. Por consiguiente, una fuente alternativa adicional de grupos  $\text{NH}_2$ , que es aplicable en el método del presente invento, sería una amida de metal alcalino preformada, tal como amida de sodio. Cuando se emplea esta amida de metal alcalino como fuente de grupos  $\text{NH}_2$ , puede ser posible eliminar todo o parte del hidróxido de metal alcalino.

#### Parámetros de la reacción

10

##### Proporciones de los reaccionantes

En la producción del complejo polímero inorgánico del presente invento, la relación del metal alcalino al metal no alcalino puede variar dentro de amplios límites. Por ejemplo, dicha relación puede variar desde aproximadamente 1:0,5 a 1:10 o más, siendo esta relación directamente proporcional a la superficie específica eficaz del metal no alcalino durante la fase exotérmica de la reacción. Por ejemplo, cuando existe una superficie específica mayor y hay una erosión sustancial del metal no alcalino durante la fase exotérmica, habrá una relación mayor de metal no alcalino a metal alcalino en el complejo polímero inorgánico. De modo similar, la cantidad de metal alcalino cuando se compara con el metal no alcalino será mayor cuando exista una superficie espe-

12



cífica pequeña del metal no alcalino durante la fase exotérmica de la reacción y como resultado, la velocidad de erosión es menor.

5 La relación molar del metal alcalino al metal no alcalino en el complejo monómero inorgánico preparado de acuerdo con el método preferido del presente invento, estará idealmente alrededor de 1:1, particularmente respecto a metales que se desgastan fácilmente en la reacción del presente invento. La razón de esto es que de acuerdo con el presente invento, en la 10 reacción ideal, el hidróxido de metal alcalino se añade al medio de reacción en una cantidad y a una velocidad proporcional a la erosión del metal no alcalino. La velocidad de introducción del hidróxido del metal 15 alcalino puede determinarse fácilmente por un exporto en la técnica mediante un examen y control de las variables dinámicas de la reacción, específicamente la disolución o erosión del metal no alcalino. Naturalmente, cuando el metal no alcalino se desgasta lentamente o por el contrario tiene dificultad para reaccionar de 20 acuerdo con el presente invento, puede existir una relación sustancialmente mayor del metal alcalino de 1:1 en el complejo monómero inorgánico. Una cantidad mayor de metal no alcalino comparada con el metal alcalino 25 estará presente, naturalmente, en el complejo polímero

inorgánico debido a la mayor erosión del metal no alcalino durante la fase exotérmica de la reacción. La adición del hidróxido de metal alcalino al medio de reacción y las variables dinámicas de reacción basadas en ella se discutirán más completamente en relación con las variables dinámicas del método del presente invento.

5  
10  
15  
20  
25  
Generalmente, de acuerdo con el presente invento, el metal no alcalino se emplea en una cantidad en exceso basada en la relación molar deseada de metal alcalino a metal no alcalino en el complejo polímero inorgánico. Puesto que la formación tanto del complejo monómero inorgánico como del complejo polímero inorgánico requiere la presencia de metal no alcalino para la reacción, la reacción del presente invento puede terminarse convenientemente en cualquier etapa, por ejemplo, después de la reacción endotérmica o durante o después de la reacción exotérmica, separando simplemente el exceso de metal no alcalino del medio de reacción.

20  
25  
Como se explicará con mayor detalle más adelante, la cantidad de la fuente de los grupos  $NH_2$  empleada en el método del presente invento se determinará con anterioridad generalmente basándose en los metales alcalinos y no alcalinos particulares utilizados. Se ha determinado que en los complejos inorgánicos formados de acuerdo con el presente invento, el metal no

12 FEB 1976



alcalino toma su estado de valencia más bajo posible  
(si de hecho es posible más de un estado de valencia).  
Se cree además que en el complejo monómero inorgánico  
del presente invento el número de grupos  $\text{NH}_2$  es igual  
5 a la suma de las valencias del metal alcalino y del  
metal no alcalino. Por consiguiente, a partir de esto  
es posible determinar la cantidad de la fuente de gru  
pos  $\text{NH}_2$  que ha de introducirse en el medio de reacción.  
Sin embargo, debido a la pérdida inevitable de algo de  
10 amoníaco, será deseable incluir en el medio de reac  
ción una cantidad en exceso de la fuente de grupos  $\text{NH}_2$   
basada en la formulación propuesta. Esto asegurará que  
estarán presentes suficientes grupos  $\text{NH}_2$  en el comple  
jo con el metal alcalino y el metal no alcalino en la  
15 formación de los complejos monómeros y polímeros inor  
gánicos del presente invento.

#### Variables dinámicas de la reacción

Las variables dinámicas de la reacción del  
20 método del presente invento se describirán principal  
mente con vistas a los sistemas modelos a base de sili  
cio/sodio y silicio/potasio. Sin embargo, debe recono  
cerse, que las variables dinámicas de la reacción ex  
puestas para estos modelos serán típicas de un número  
sustancial de metales no alcalinos de los grupos I-VIII  
25 de la tabla periódica abarcados por la descripción da-



da antes. Cuando sea aplicable, se hará mención específica de aquellos metales que se desvían en algún grado del modelo silicio/sodio y silicio/potasio para ser discutida. Sin embargo, dejar de mencionar un metal específico no debe tomarse necesariamente como indicación de que el metal seguirá precisamente el modelo de silicio. Las variables dinámicas de la reacción para cualquier sistema metálico o combinación de metales particulares pueden determinarse fácilmente por cualquiera experto en la técnica por experimentación de rutina.

Las variables dinámicas de la reacción del método del presente invento se ilustrarán con referencia a la Figura 1. Utilizando silicio como metal no alcalino modelo, las curvas mostradas representan dos sistemas, un sistema silicio/sodio y un sistema silicio/potasio. Refiriéndose primeramente al sistema silicio/sodio, la Figura 1 incluye tres curvas principales. La primera comprende una curva de perfil de temperatura, que corresponde también a la erosión del metal silicio en el medio de reacción. Esta curva representa gráficamente la temperatura del sistema de reacción y la erosión del metal silicio en función del tiempo en horas. Una segunda curva representa gráficamente el contenido de  $\text{NH}_3$  y el consumo en este sistema silicio/sodio, tam



bién en función del tiempo en horas. La curva final que se refiere al sistema silicio/sodio implica una representación gráfica del contenido y consumo del hidróxido de sodio frente al tiempo en horas.

- 5                    Se observará, en relación con la curva de temperatura, que hay una subida inicial en la temperatura por la introducción del hidróxido de sodio en el medio acuoso (que en el caso de la reacción representada, incluye ya amoníaco acuoso y silicio metálico).
- 10                   Esta subida inicial en la temperatura se debe probablemente al calor exotérmico de la solución a medida que se disuelven los gránulos de hidróxido de sodio en el medio de reacción acuoso. Además, la introducción de los gránulos del hidróxido de sodio en el medio de
- 15                   reacción acuoso efectúa una liberación de grupos  $\text{NH}_2$  del amoníaco acuoso. Esta reacción es también exotérmica, dando además una subida en el ligero aumento inicial de la temperatura del medio de reacción. Por ejemplo, la temperatura puede subir desde una temperatura
- 20                   ambiente inicial de aproximadamente  $24^\circ\text{C}$  a una temperatura de  $27-32^\circ\text{C}$  durante la introducción inicial del hidróxido de sodio.

- 25                   La erosión del silicio metálico es también exotérmica. La intensidad de cada una de estas reacciones exotérmicas retrasa, sin embargo, la de la reac-



12 FEB 1975



sodio debe completarse en aproximadamente 2 a 4 horas, aunque pueden emplearse con éxito periodos más largos. La adición del hidróxido de metal alcalino se lleva a cabo de tal forma que se creen, inmediatamente junto

5 al metal no alcalino, zonas localizadas de concentración elevada de hidróxido de metal alcalino a un pH muy elevado, próximo a pH 14. Se desarrolla así una relación de contacto íntimo entre el hidróxido de metal alcalino y el metal no alcalino, estableciéndose una erosión eficaz del metal no alcalino y una liberación y

10 fijación eficaz de los grupos  $NH_2$  reactivos.

En este momento en la reacción habrá suficientes iones sodio en solución en el medio de reacción para fijar y captar los grupos  $NH_2$  liberados. Por consiguiente, durante el periodo completo de la fase endotérmica de la reacción compiten reacciones exotérmicas y endotérmicas, con las reacciones exotérmicas, principalmente la erosión del silicio metálico, retrasando

15 las reacciones endotérmicas, principalmente la formación de agua y la formación de amidas metálicas y multi-metálicas.

20

Como se indicó previamente, la reacción del presente invento está acompañada por desprendimiento de hidrógeno. Si la reacción transcurre rápidamente y existe

25 desprendimiento de hidrógeno en un grado tal que se



5 lleve a cabo un contacto íntimo del hidróxido de metal alcalino con el metal no alcalino, la reacción no transcurrirá como se desea. Como resultado, la alimentación incremental del hidróxido de metal alcalino debe llevarse a cabo de forma que se mantenga el contacto deseado y las zonas localizadas de elevado pH.

10 Si el hidróxido de metal alcalino se alimenta al sistema de reacción a una velocidad demasiado rápida, se liberarán del sistema de reacción cantidades sustanciales de amoníaco y habrá erosión insuficiente del metal no alcalino. Por consiguiente, habrá una producción insuficiente del complejo monómero inorgánico. Esta reacción puede colocarse en un curso propio acelerando la erosión del metal no alcalino, tal como calentando el sistema de reacción. El metal no  
15 alcalino que se desgasta se unirá con los iones de metal alcalino, quedando grupos  $\text{NH}_2$  y las amidas de metal alcalino formados por reacción de los dos.

20 Por otro lado, si la alimentación del hidróxido de metal alcalino es demasiado lenta, y como resultado hay una formación insuficiente de grupos  $\text{NH}_2$  y liberación de hidrógeno, el metal no alcalino desgastado tiende a unirse con el metal alcalino en forma de una sal, tal como silicato de sodio. Cuando esto ocurre, no  
25 parece posible invertir la reacción para conseguir la producción de los complejos deseados.

12



En algún momento después de que ha continuado la reacción en su fase endotérmica durante un período de tiempo, se entra a una fase exotérmica natural. Esto parece deberse al curso de la energía de las reacciones exotérmicas que alcanzan y pasan las reacciones endotérmicas. Presumiblemente, la iniciación de la fase exotérmica de la reacción coincide con una disminución de la producción de la amida metálica, dando como resultado la unión o captación de todos los grupos  $\text{NH}_2$  sustancialmente disponibles y/o los iones de sodio disponibles. Desde este momento de la reacción, las reacciones exotérmicas, la erosión del silicio metálico y la rotura de los grupos  $\text{NH}_2$  y formación de uniones de hidruro metálico en el complejo monómero de polimerización, comienza a predominar y la temperatura del medio de reacción comienza a aumentar. A medida que aumenta la temperatura del medio de reacción, también aumenta la erosión del silicio metálico puesto que la velocidad de erosión está afectada por la temperatura alcanzada empleando el sistema silicio/potasio, el empleo del hidróxido de potasio menos activo en el método del presente invento tiene el efecto de alargar o estirar la fase endotérmica de la reacción, debido presumiblemente a una disminución en la velocidad de erosión del silicio metálico. Como resultado, en lugar de una fase endotérmica de 6 ó 7 horas, man



12

teniéndose todos los otros factores constantes, emplean  
do hidróxido de potasio la fase endotérmica se extiende  
a 20 ó 24 horas. La fase exotérmica ocurre a aproxima-  
damente 24 horas después de la iniciación de la reac-  
5 ción. De nuevo, esta fase exotérmica se caracteriza por  
una subida de temperatura hasta un máximo de aproxima-  
damente 126,5°C. Una vez que se inicia la fase exotér-  
mica y la erosión del metal conduce a las reacciones en-  
dotérmicas, la fase exotérmica desaparece bastante rápi-  
10 damente debido al efecto "bola de nieve" asociado a la  
erosión aumentada del silicio metálico y a la forma-  
ción de hidruro, con aumento de la temperatura. Esta fa-  
se exotérmica en el sistema silicio/potasio se alarga  
también cuando se compara con la fase exotérmica del sis-  
15 tema silicio/sodio.

La discusión anterior que se refiere a las va-  
riables dinámicas de la reacción que implica el siste-  
ma silicio metálico en el que se alcanzan una fase endo-  
térmica natural y una fase exotérmica natural, es apli-  
20 cable a gran número de metales no alcalinos de los gru-  
pos I-VIII de la tabla periódica, utilizados de acuerdo  
con el método del presente invento. Por ejemplo, se al-  
canza una fase endotérmica natural similar y una fase  
exotérmica natural cuando se utilizan metales tales co-  
25 mo el aluminio, galio, berilio, zinc, titanio y zirco-  
nio.



Sin embargo, como se ha indicado anteriormente, ciertos metales no alcalinos aplicables son menos reactivos que el silicio metálico modelo y como resultado, es necesario a menudo proporcionar alguna influencia externa en el desarrollo de las fases endotérmicas y exotérmicas de la reacción. Incluidos dentro de este último grupo de metales están el estaño, tántalo, cobre, bismuto, titanio y otros metales refractarios, níquel y los metales del grupo de níquel y cadmio.

Con estos y unos metales similares menos reactivos, puede ser necesario, con el fin de bien iniciar, acelerar o mantener la fase endotérmica de la reacción, proporcionar enfriamiento externo del medio de reacción. De modo similar, para algunos metales puede ser necesario, con el fin de desarrollar y/o acelerar la fase exotérmica, calentar ligeramente el medio de reacción. Este calentamiento debe llevarse a cabo de forma uniforme. El calentamiento del medio de reacción a una temperatura de aproximadamente 82°C a aproximadamente 104°C será generalmente satisfactorio para desarrollar y acelerar la fase exotérmica. De nuevo aquí, debe reconocerse que debido a la erosión aumentada del metal no alcalino con el aumento de la temperatura, la fase exotérmica se desarrollará mediante este calentamiento.

En la alternativa entre enfriar el medio de



reacción para desarrollar la fase endotérmica, o calen-  
tar el medio de reacción para desarrollar la fase exo-  
térmica, hay otros procedimientos disponibles cuando  
se utiliza un metal no alcalino menos reactivo. Por  
ejemplo, como se ha explicado antes, puesto que la re-  
actividad del metal no alcalino es en algún grado fun-  
ción de la superficie específica de este metal no alca-  
lino, puede alcanzarse una reactividad aumentada aumen-  
tando la superficie específica del metal no alcalino.  
Esto puede hacerse proporcionando el metal no alcalino  
en un tamaño de partícula más pequeño o en una canti-  
dad mayor. Sin embargo, de nuevo debe reconocerse que  
debe tenerse cuidado al utilizar un metal en polvo en  
el método del presente invento. Esto es debido a que  
en algunos casos el metal en polvo llega a ser demasia-  
do reactivo, no permitiendo el desarrollo controlado  
de una fase endotérmica, y en otros casos, ocurre una  
polarización del hidrógeno, haciendo al metal no alca-  
lino incluso menos reactivo.

Tomando ventaja del hecho de que el método  
del presente invento es aplicable a muchos metales di-  
ferentes, un modo muy eficaz de aumentar la reactivi-  
dad de los metales menos reactivos es incluir en el  
sistema de reacción una cantidad pequeña de un metal  
más reactivo, tal como silicio, aluminio, galio y simi-



5 lares. A este respecto, se han determinado que incluso  
cantidades tan pequeñas como 0,01% de este metal más  
reactivo puede aumentar la reactividad de un metal no  
alcalino menos reactivo. Naturalmente, puesto que es  
aplicable de acuerdo con el presente invento más de un  
metal, no hay límite superior en términos de la canti-  
dad del metal no alcalino más activo que puede añadirse  
al medio de reacción. También, la adición de casi  
cualquier metal no alcalino secundario, incluso como  
10 una impureza en el primer metal no alcalino parece  
aumentar la reactividad del metal no alcalino por una  
reacción anódica.

15 Cuando se aumenta la reactividad de un metal  
no alcalino menos reactivo por adición de un metal no  
alcalino más reactivo, se ha encontrado ventajoso em-  
plear como metal más reactivo un metal no alcalino que  
se ha empleado previamente en una reacción que realiza  
el método del presente invento. Esa porción del metal  
no alcalino restante después de realizar el método del  
presente invento, después de su separación del medio  
20 de reacción, se encuentra que es incluso más reactiva  
la realización de reacciones posteriores. De hecho,  
puesto que incluso los metales no alcalinos menos reac-  
tivos llegan a ser más reactivos después de ser utili-  
zados en la realización del método del presente inven-  
25



to, algo del metal no alcalino menos reactivo que ha sido sometido al método del presente invento puede emplearse para acelerar la reactividad del mismo metal no alcalino en reacciones futuras. Este procedimiento eliminaría la posibilidad de introducir una impureza en el complejo monómero inorgánico o en el complejo polímero inorgánico como metal secundario, cuando no se desea un metal secundario.

Este último fenómeno puede también emplearse con ventaja en otro aspecto. Como se ha indicado anteriormente, ciertos metales no alcalinos menos reactivos, así como metales no reactivos de un tamaño de partícula muy pequeño tienden a polarizar el hidrógeno en la superficie de los metales, con lo cual disminuye la reactividad de dichos metales en el método del presente invento. Esta polarización puede eliminarse o reducirse sustancialmente por la adición al medio de reacción de una porción pequeña de un metal no alcalino más reactivo como se ha discutido antes. En la alternativa, puede aplicarse una corriente eléctrica al metal no alcalino para eliminar esta polarización. Eliminando este efecto de polarización, el metal no alcalino menos reactivo llegará a ser de nuevo más reactivo en la reacción del presente invento.

Finalmente, cuando se utiliza un metal no al-

12



calino menos reactivo, hay una mayor tendencia del amoníaco a escapar del sistema de reacción puesto que hay metal menos erosionado para formar complejo con los grupos  $\text{NH}_2$  y por lo tanto captar dichos grupos  $\text{NH}_2$  liberados. En estas circunstancias, la fase endotérmica de la reacción del presente invento puede acelerarse utilizando un suministro continuo de amoníaco gaseoso bien para complementar al reaccionante amoníaco acuoso o como reemplazamiento del mismo. Proporcionando este suministro de amoníaco gaseoso, se hace posible mantener siempre el amoníaco suficiente en el sistema. Los problemas creados por una pérdida excesiva de amoníaco pueden también evitarse efectuando el método del presente invento en condiciones de reflujo con lo cual el amoníaco que escapa es devuelto al medio de reacción. Esto puede conseguirse con reflujo, tal como reflujo en hielo seco.

Refiriéndose de nuevo al sistema modelo de la Figura 1, se ilustra también el consumo de hidróxido de metal alcalino en este mismo sistema. Puede observarse con referencia a la Figura 1 que el consumo tanto de hidróxido de sodio como de hidróxido de potasio en el sistema ocurre primeramente durante la fase endotérmica de la reacción. Esto es consistente con la explicación propuesta de las variables dinámicas de la reacción que sugiere que los iones sodio captan o fijan los gru-



5 pos de  $\text{NH}_2$  liberados y al metal desgastado durante la fase endotérmica de la reacción. Por consiguiente, en las condiciones ideales cuando el procedimiento de la reacción se controla de modo que se mantenga una fase endotérmica, sustancialmente todos los iones de metal alcalino deben consumirse sustancialmente. Naturalmente es posible que algunos iones libres de metal alcalino no se unan con los grupos  $\text{NH}_2$  liberados y al metal desgastado y aparezcan como iones libres en el producto final.

10 La Figura 1 ilustra también el contenido y consumo de amoníaco tanto en el sistema silicio/sodio como en el sistema silicio/potasio. Debe reconocerse que, en la realización ilustrada, la reacción se inicia con amoníaco acuoso ya presente en el sistema de reacción. Por consiguiente, las variables dinámicas que se ilustran en la Figura 1 pertenecen a dicho sistema en donde está presente un contenido máximo de amoníaco en la iniciación de la reacción, disminuyendo constantemente esta cantidad a medida que transcurre la reacción. Sin embargo, debe ser evidente como se ha indicado antes, que puede suplementarse el contenido de amoníaco en el sistema de reacción o que puede utilizarse un flujo constante de amoníaco gaseoso en lugar del amoníaco acuoso. En estas circunstan-

12 FEB 1975

cias, las variables dinámicas de la reacción en cuanto pertenecen al contenido y consumo del amoníaco serán muy diferentes a las ilustradas en la Figura 1.

5 Como se ilustra en la Figura 1, hay un descenso constante en el contenido de amoníaco libre en el sistema modelo. Aunque no se ilustra, el descenso en el contenido de amoníaco libre está acompañado de un aumento en el contenido de  $NH_2$  disponible en el sistema de reacción. Esto está conforme con la teoría propuesta de que la introducción del hidróxido de metal alcalino libera grupos  $NH_2$  libres, que a su vez, se unen con los iones de metal alcalino y/o los iones de metal desgastado del metal no alcalino. Como se ilustra, el contenido de amoníaco libre del sistema de reacción modelo se agota sustancialmente al iniciarse la fase exotérmica de la reacción. A este respecto, en condiciones óptimas, a medida que el sistema de reacción entra en su fase exotérmica todo el amoníaco estará en forma de grupos  $NH_2$  de reacción que se fijan sustancialmente en el complejo monómero inorgánico y no se expulsará amoníaco libre a medida que se entra en la fase exotérmica. Además, como se indicó antes, la adición del hidróxido de metal alcalino se controla de acuerdo con las variables dinámicas de la reacción del presente invento para reducir al mínimo, tanto como sea

10

15

20

25



5 posible, cualquier expulsión de amoníaco libre desde el sistema de reacción. De nuevo, este efecto puede mejorarse de acuerdo con el presente invento utilizando un sistema de reflujo y/o suplementando el amoníaco acuoso con amoníaco gaseoso.

10 La explicación anterior respecto a la Figura 1 y a las variables dinámicas de la reacción del presente invento se ha tratado principalmente en los sistemas silicio/sodio y silicio/potasio. Como se observó anteriormente, las variables dinámicas de reacción similares son aplicables para otros metales no alcalinos. Sustancialmente todos los metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la tabla periódica muestran variables dinámicas de reacción similares, aunque  
15 puede ser necesario alguna modificación en los parámetros de reacción para asegurar el desarrollo apropiado de las fases endotérmica y/o exotérmica de la reacción.

20 Respecto al hidróxido de metal alcalino, se pone énfasis en que además de ser aplicable el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio, el procedimiento del presente invento es aplicable también a otros hidróxidos de metales alcalinos. Además, como también se indicó anteriormente, todo o parte del hidróxido de metal alcalino puede sustituirse por un hidróxido de metal  
25 alcalinotérreo, tal como hidróxido de calcio, bario o estroncio. Estos hidróxidos de metales alcalinotérreos:



5 son sin embargo, menos activos que el hidróxido de potasio ilustrado, con lo cual tienden a alargar tanto la fase endotérmica como la fase exotérmica de la reacción. Debido a la actividad bastante baja de estos hidróxidos de metal alcalinotérreo, no se prefiere su empleo.

10 El hidróxido de litio, aun cuando útil en la reacción, tiene baja solubilidad en un medio de amoníaco acuoso. Por lo tanto, es necesario generalmente disolver todo o parte del hidróxido de litio en agua antes de introducirlo en el sistema de reacción. Esto inhibe en alto grado la utilización con éxito de los gránulos de hidróxido de litio u otras formas sólidas, y el desarrollo de las zonas localizadas de elevada concentración y elevado pH.

15 Como resultado, si se emplea hidróxido de litio como hidróxido de metal alcalino, generalmente es necesario aumentar la velocidad de reacción, tal como por amoníaco gaseoso complementario o la superficie específica sumergida del metal no alcalino.

20 Los metales alcalinos restantes se comportan aproximadamente equivalentes a los metales alcalinotérreos cuando se utilizan como hidróxido de metal alcalino en la reacción del presente invento. Por lo tanto de nuevo aquí, debido a la baja reactividad de estos



hidróxidos de metal alcalino, no se prefiere su empleo. Los hidróxidos de metal alcalino preferidos para llevar a cabo eficazmente el método del presente invento son el hidróxido de sodio y el hidróxido de potasio. Con el empleo de estos metales alcalinos, un número sustancial de metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la tabla periódica alcanzan una fase endotérmica natural. Por consiguiente, respecto al trabajo experimental que se discutirá más adelante, la actividad principal ha sido con hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

Refiriéndose otra vez a los sistemas modelos ilustrados en la Figura 1, esta figura representa además gráficamente el pH global del sistema de reacción en función del tiempo, específicamente respecto al sistema silicio/sodio ilustrado. Como se ha ilustrado, el pH del sistema de reacción es inicialmente alrededor de 11,5 basado en la presencia inicial de amoníaco acuoso. El pH sube por la adición del hidróxido de metal alcalino (en este caso, hidróxido de sodio), pero luego desciende otra vez, tiende a nivelarse y después se mantiene generalmente en el intervalo de aproximadamente pH 11,5 a pH 13, preferiblemente pH 12,5 a pH 13.

El descenso del pH, después de la subida inicial por la adición del hidróxido de metal alcalino, se debe claramente a la formación de complejo del metal



5 alcalino y los grupos  $\text{NH}_2$ , con la formación concurren-  
te de agua y la liberación de hidrógeno en el sistema,  
durante la fase endotérmica de la reacción. Sin embar-  
go, debe entenderse, basado en la explicación anterior  
de los parámetros de reacción, que mientras el pH del  
sistema global es un indicador importante de la forma  
en la que esta transcurriendo la reacción, no obstante  
es esencial para la iniciación y mantenimiento de la  
fase endotérmica de la reacción que el sistema contenga  
10 zonas localizadas próximas al metal no alcalino en  
donde el pH esté próximo a un valor de 14.

#### Estructuras propuestas

En la descripción anterior y siguiente, se  
ha hecho referencia a la producción por los métodos del  
presente invento de "un complejo monómero inorgánico" y  
15 "un complejo polímero inorgánico". El término "complejo"  
se emplea debido a que las configuraciones estructura-  
les de estos productos no han sido determinadas exacta-  
mente. Sin embargo, se han realizado análisis exhausti-  
vos que han establecido la naturaleza monómera y polí-  
mera de los productos y la presencia de ciertos grupos  
20 funcionales. En vista de la dificultad de determinar  
exactamente la configuración estructural de los produc-  
tos monómeros y polímeros, particularmente cuando se  
25 obtienen por reacciones químicas complejas, las expre-



siones "complejo monómero inorgánico" y "complejo polí-  
mero inorgánico" se consideran que describen ampliamen-  
te los productos obtenidos por el método del presente  
invento.

5                   Durante la fase endotérmica de la reacción, el  
hidróxido de metal alcalino, tal como se introduce en  
el sistema de reacción, actúa primeramente liberando  
grupos  $\text{NH}_2$  de la fuente de grupos  $\text{NH}_2$ . Después la pre-  
sencia combinada en el sistema de los grupos  $\text{NH}_2$  reacti-  
10                   vos y el metal alcalino y los iones hidróxido parece  
originar una erosión del metal no alcalino, poniendo en  
solución iones metálicos. Parece que este efecto de ero-  
sión es debido a la formación, en una reacción interme-  
dia, de amidas de metal alcalino relativamente inesta-  
15                   bles, probablemente por reacción entre los iones de metal  
alcalino y los grupos  $\text{NH}_2$  liberados. Estas amidas de me-  
tal alcalino, a su vez, reaccionan con el metal no al-  
calino para formar los complejos monómeros inorgánicos  
del presente invento. Esta última reacción se demuestra  
20                   físicamente por erosión de dichos metales no alcalinos  
que no se desgastan generalmente de modo fácil o llegan  
a ser solubles en el medio alcalino acuoso.

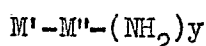
                  Por consiguiente se postula, que durante la  
fase endotérmica de la reacción se forma un complejo mo-  
25                   nómero inorgánico que incluye iones de metal alcalino,  
iones del metal no alcalino y grupos  $\text{NH}_2$ . Basado en aná-



12

lisis exhaustivos, ha sido desarrollada una fórmula para este complejo monómero inorgánico, que puede escribirse empíricamente como sigue:

5



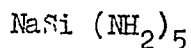
En donde M' es el metal alcalino, M'' es el metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica e y es la suma de las valencias de M' y M''.

10

Como se indicó antes, se ha encontrado que, en los complejos inorgánicos formados de acuerdo con el presente invento, el metal no alcalino tiende a asumir su estado de valencia más bajo. Por consiguiente, y en la fórmula genérica anterior podría comprender en muchos casos la suma de las valencias del metal alcalino y el estado de valencia más bajo del metal no alcalino. Por ejemplo, en términos del sistema metálico de la Figura 1, la fórmula para el complejo monómero inorgánico en el sistema silicio/sodio puede describirse como sigue:

15

20



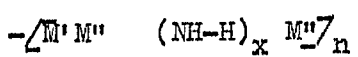
25

Cuando, como se ha mencionado antes, sea necesario o se desee emplear más de un metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica, la suma de las valencias debe calcularse empleando una valencia "aparen-



te" o media, de los metales no alcalinos. Sin embargo debe reconocerse que cuando se emplean dos o más metales no alcalinos diferentes, es también posible que se formen complejos monómeros diferentes, incluyendo cada uno solamente un metal alcalino en su estructura.

La fase exotérmica de la reacción del presente invento parece estar caracterizada por una rotura de los grupos  $NH_2$ , junto con una polimerización de los complejos monómeros inorgánicos. Sin embargo esta rotura de los grupos  $NH_2$  no es completa y por tanto la polimerización está acompañada por la formación de grupos  $NH$  y grupos hidruro en el complejo polímero inorgánico. De nuevo con referencia a la fórmula genérica, el análisis fisicoquímico del complejo polímero inorgánico sugiere una estructura como sigue:



En donde  $M'$  representa otra vez el metal alcalino,  $M''$  representa uno o más metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la tabla periódica,  $x$  representa la valencia total de  $M'$  y  $M''$  y  $n$  representa los números de unidades repetidas en el complejo polímero inorgánico.

Aunque la fórmula anterior ilustra la presen-



5      cia de grupos NH y H en la estructura del complejo polímero inorgánico, esta ilustración se presenta sobre la base de un supuesto predominio de estos grupos. Es bastante probable que además de grupos NH y H el complejo polímero inorgánico contenga grupos  $\text{NH}_2$  que no se rompen en la fase exotérmica de la reacción, así como grupos hidruro que resultan de la rotura adicional de los grupos NH. Además, puesto que el complejo polímero inorgánico se forma en un medio acuoso, existe también la posibilidad de que aparezcan grupos hidroxilo y/o grupos hidroperoxi en la estructura del complejo polímero inorgánico. Estos últimos grupos se presentarán generalmente cuando se utiliza  $\text{NO}_x$  o ácido nítrico como reactivo fuente de grupos  $\text{NH}_2$ . Por consiguiente la estructura antes propuesta es considerada meramente ilustrativa de lo que parece que sería una unidad predominante del complejo polímero inorgánico y su presentación no intenta de ningún modo excluir otros grupos, como se ha descrito antes.

20                      Como se ha referido, durante la fase exotérmica de la reacción, parece también existir una considerable formación del hidruro del metal no alcalino, representado por la fórmula  $\text{M}^z\text{H}_z$ , en donde z es la valencia del metal no alcalino. Si la fase exotérmica se deja continuar con metal no alcalino en exceso mantenido

25

12 FEB 1976  
U.S. GOVERNMENT PRINTING OFFICE  
10-70200-1

5 en el sistema de reacción, se formarán cantidades mayores del hidruro. Eventualmente incluso el hidruro se romperá, dando como resultado la formación de metal elemental, posiblemente incluso el óxido de metal en el complejo polímero inorgánico. Resultará una masa de reacción completamente sólida si la reacción se lleva a cabo sustancialmente más allá de la fase exotérmica en presencia de metal no alcalino adicional.

10 Como se indicó antes, se ha observado que cualquier metal no alcalino que se separa del sistema de reacción después de la reacción exotérmica es más activo en reacciones subsiguientes de lo que había sido originalmente antes de su empleo en el método del presente invento. La razón de esto no se entiende completamente,  
15 aunque parece que esta reactividad aumentada está asociada bien con la presencia de una pequeña cantidad del complejo polímero inorgánico que queda en el metal no alcalino separado y/o la presencia de un hidruro de metal no alcalino que penetró a través de este metal no alcalino.

20 Con ciertos metales no alcalinos, el metal en exceso que se separa del medio de reacción después de la reacción exotérmica del presente invento tiene varias propiedades no asociadas generalmente con el metal no alcalino en su forma original. Empleando silicio como un  
25 ejemplo típico, el silicio metálico separado del medio



de reacción después de la reacción exotérmica tendrá un aspecto esponjoso, diferente del aspecto del silicio metálico original. Además, este silicio metálico separado del medio de reacción tendrá la propiedad de disociar el agua, una propiedad que puede explicarse por la presencia de hidrógeno activo en el silicio metálico probablemente debido a su penetración con el hidruro de silicio. Aunque no se desee ciertamente estar vinculado a ninguna explicación, parece que puede decirse como conclusión que el metal no alcalino que se separa del medio de reacción del presente invento subsiguiente a la reacción exotérmica está alterado en las características físicas del metal no alcalino original.

La reacción del presente invento proporciona tanto el complejo monómero inorgánico como el complejo polímero inorgánico en forma de soluciones en agua estables. A este respecto, ambos complejos son solubles en agua y estables en la solución alcalina en la que se forman los complejos. Las soluciones son claras y transparentes. La solución del complejo polímero inorgánico es bastante viscosa. La transparencia de esta solución indica que el complejo polímero inorgánico incluye un polímero lineal. Aunque la viscosidad de la solución polímera es, en algún grado, depen



12

diente de la cantidad de agua que está presente, es también claramente una indicación del peso molecular. La viscosidad puede variar desde una viscosidad semejante a la del agua propiamente dicha hasta un tipo de viscosidad alta del material que vierte muy lentamente. Además, como se ha observado antes, si la reacción exotérmica se lleva a cabo adicionalmente, se obtiene un producto totalmente sólido. Generalmente, el peso específico de esta solución de polímero variará hasta aproximadamente 2,2. De nuevo aquí, el peso específico depende de muchas variables y pueden alcanzarse fácilmente pesos específicos fuera de este límite.

Una característica única del complejo polímero inorgánico es la capacidad de invertir la reacción de polimerización y desarrollar una fase exotérmica adicional y una repolimerización. Esto puede conseguirse haciendo reaccionar el complejo polímero inorgánico con amoníaco, es decir, amoníaco acuoso o amoníaco gaseoso, con lo cual el complejo polímero se vuelve al estado monómero. Esto concuerda con la teoría propuesta de que en el complejo monómero inorgánico hay un predominio de grupos  $NH_2$ , rompiéndose estos grupos  $NH_2$  en grupos  $NH$  y  $H$  cuando van desde el estado monómero al estado polímero. La reacción de los grupos  $NH$  con amoníaco pro



porciona grupos  $\text{NH}_2$ .

5 Esta capacidad reversible es un aspecto de control del procedimiento valioso. Puede utilizarse con éxito para cargar el complejo polímero inorgánico con una cantidad mayor de metal no alcalino que la que se alcanza en la reacción exotérmica inicial. Por ejemplo, si después de invertir la polimerización se añade metal no alcalino adicional al medio de reacción puede establecerse una nueva fase exotérmica que aumentará el contenido de metal no alcalino del complejo. Esto tiene un valor particular cuando la relación del metal no alcalino al metal alcalino deba aumentarse, como es la producción de complejos polímeros inorgánicos para la preparación de piedras preciosas.

15 La naturaleza polímera de los complejos polímeros inorgánicos llega a ser especialmente evidente cuando se deshidrata el complejo polímero. El residuo sólido que se forma permanece transparente, duro, córneo (aunque de naturaleza plástica) y es higroscópico. Cuando este sólido se redissuelve en agua resulta una solución transparente y viscosas semejante a la solución original del complejo polímero inorgánico.

20 Puesto que el complejo polímero inorgánico es soluble en agua, puede diluirse con agua para un número de aplicaciones. Por ejemplo, en el campo del chapado



metálico, tanto chapado no electrolítico como chapado eléctrico, generalmente es ventajoso diluir la solución de polímero con agua para proporcionar una solución menos viscosa con fines de chapado.

5 Tan estable como las soluciones acuosas del complejo polímero inorgánico son, cuando se acidifican con ácido, la estructura polímera que parece destruirse, formando un gel sólido. Este gel sólido forma un depósito similar a sal cuando se deshidrata. Cuando el gel  
10 sólido deshidratado se redisuelve en agua no hay ninguna similitud en absoluto entre esta solución y la solución polímera inorgánica viscosa original. Por consiguiente, mientras que la solución de polímero inorgánico es estable en medio alcalino, el medio ácido parece destruir su naturaleza polímera.  
15

Para identificar los grupos funcionales en las estructuras de los complejos monómeros y polímeros inorgánicos, se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja en diversas muestras. Asimismo, se llevó a cabo un trabajo analítico principal respecto a los sistemas modelos que utilizan silicio y sodio, y silicio y potasio. Las curvas del análisis infrarrojo desarrolladas en estos análisis se recogen en los dibujos 4-25 que se acompañan comprendiendo la figura 2, un registro de identificación superpuesto sobre un registro infra-  
20  
25

12 FEB. 1978



5 rojo para ilustrar los grupos característicos que se han observado en los complejos monómeros y polímeros inorgánicos. Estos grupos así como otros grupos específicamente característicos de los productos de silicio pueden encontrarse en la tabla siguiente

Identificación de Grupos

| 10          | Grupo            | Intensidad | Absorción                 |                                    |           |
|-------------|------------------|------------|---------------------------|------------------------------------|-----------|
|             |                  |            | Longitud de onda (micras) | Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) |           |
| 15          | -NH <sub>2</sub> | media      | 2,9-3,2                   | 3448-3125                          |           |
|             |                  | fuerte     | 6,1-6,5                   | 1639-1538                          |           |
|             | N-H              | media      | 8,8-9,6                   | 1136-1042                          |           |
|             |                  | fuerte     | 10,8-14,0                 | 926-714                            |           |
|             | 20               | N-H        | media                     | 2,9-3,3                            | 3448-3030 |
|             |                  |            | débil                     | 6,3-6,8                            | 1587-1471 |
| Si-H        |                  | media      | 8,8-9,4                   | 1136-1064                          |           |
|             |                  | muy fuerte | 4,3-4,8                   | 2326-2083                          |           |
| N-H tensión |                  |            | 2,7-3,3                   | 3704-3030                          |           |
| N-H flexión |                  |            | 6,1-6,7                   | 1639-1493                          |           |
| N-H mineral |                  | 11,1-14,2  | 901- 704                  |                                    |           |
| 25          | Si-O             | fuerte     | 9,2-9,5                   | 1087-1053                          |           |
|             | Silicatos        | muy fuerte | 9,0-11,1                  | 1111- 901                          |           |
|             | Carbonatos       |            | 6,9-7,1                   | 1149-1408                          |           |
|             |                  |            | 11,4-11,6                 | 877- 862                           |           |



Volviendo a los dibujos, la Figura 3 representa el registro I.R. de un complejo de silicio/sodio después de la fase endotérmica de la reacción. La muestra se introdujo en el espectrofotómetro en forma de una película capilar. Además de los grupos hidroxilo del agua presentes, el registro I.R. ilustra la presencia de grupos  $\text{NH}_2$  en el complejo monómero. Asimismo, puede hacerse referencia a la Figura 2 y a la tabla anterior.

La Figura 4 es un registro I.R. del mismo polímero de silicio/sodio secado a vacío a  $80^\circ\text{C}$ . La muestra era una película de colada sobre una ventana de yoduro de cesio. De nuevo se ilustran los picos característicos que identifican el hidruro de silicio, el grupo  $\text{NH}_2$ , el grupo  $\text{NH}$  y sus vibraciones secundarias y terciarias. De nuevo también aparecen en estos registros infrarrojos grupos tales como el grupo hidroxilo del agua e impurezas.

Las Figuras 5 y 6 son respectivamente registros I.R. de un complejo polímero de silicio/potasio después de la fase exotérmica, siendo la Figura 5 un registro del complejo polímero líquido, y siendo la Figura 6 un registro del complejo polímero deshidratado sólido. Ambas muestras se introdujeron como películas de colada de ventanas de yoduro de cesio. Cuando se comparan estos registros infrarrojos de las Figuras 5 y 6, por ejemplo,

12 FEB. 1976



con el registro infrarrojo de la Figura 3, es decir, un complejo monómero de silicio/sodio después de la fase endotérmica, puede verse que en la fase exotérmica de la reacción el número de grupos  $\text{NH}_2$  ha disminuido y los grupos Si-H y N-H han aumentado relativamente. Esto sug

5 tenta la hipótesis establecida antes que durante la fase exotérmica de la reacción se convierte un número sustancial de grupos  $\text{NH}_2$  en hidruro y grupos N-H.

Las Figuras 7-10 comprenden una serie de registros infrarrojos que ilustran la estabilidad de los grupos funcionales respecto al calor. La Figura 7 es un registro infrarrojo de un complejo polímero inorgánico de silicio/sodio después de la fase exotérmica de la reacción, ilustrando la presencia de grupos Si-H,  $\text{NH}_2$  y NH.

10 Aunque la cantidad de grupos  $\text{NH}_2$  se reduce en el complejo polímero cuando se compara con el complejo monómero que resulta después de la fase endotérmica de la reacción, existe todavía una cantidad significativa de grupos  $\text{NH}_2$ . La Figura 8 es un registro I.R. del mismo complejo polímero de silicio/sodio, siendo este complejo

15 polímero un polímero deshidratado sólido, secado a  $93^\circ\text{C}$ . Una revisión de este registro indica que la proporción mayor de los grupos  $\text{NH}_2$  presentes no está afectada por este calentamiento. El registro I.R. de la Figura 9 se

20 tomó del producto sólido deshidratado, calentado y des-

25



hidratado a 232°C. Cuando se revisa este registro se observa que una cantidad considerable de grupos  $\text{NH}_2$  se han separado del complejo polímero inorgánico por este calentamiento. Finalmente, la Figura 10 es un registro I.R. del mismo complejo polímero inorgánico de silicio/sodio calentado y deshidratado a 1.093°C. Una revisión de este registro indica que se han eliminado la mayor parte de los grupos funcionales  $\text{NH}_2$ .

Las Figuras 11-23 son registros infrarrojos de otros metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la tabla periódica, con sodio o potasio. Estos registros I.R. se referirán a las preparaciones del complejo polímero inorgánico específicas en los últimos ejemplos dados. De modo similar, las Figuras 24 y 25 representan registros I.R. adicionales del complejo polímero inorgánico de silicio/sodio, preparado específicamente con contenido reducido de metal alcalino, para la aplicación particular de preparación de piedras preciosas. Estos registros I.R. se discutirán posteriormente en relación con los últimos ejemplos dados.

El análisis termogravimétrico se realizó respecto al complejo polímero inorgánico del presente invento con el fin de desarrollar una información adicional concerniente a la estructura del complejo polímero inorgánico observando y analizando los gases que se desprenden



den durante el calentamiento. El comportamiento termo-  
analítico del complejo polímero inorgánico se ilustra en  
las Figuras 26 y 27. Al preparar los diagramas de las  
Figuras 26 y 27, se emplearon crisoles de 8 mm de diáme-  
tro, siendo los crisoles copas de wolframio de 20 mm de  
5 altura. Para evitar la pérdida del material de muestra,  
se utilizó una velocidad de calentamiento bastante ba-  
ja de 4°C por minuto.

En las Figuras 26 y 27 puede verse que al ca-  
10 lentar el complejo polímero inorgánico pudo observarse  
liberación de gas a cuatro temperaturas diferentes. En  
el punto en el que se libera primero gas, que se encuen-  
tra entre 25°C y 400°C, se producen espumas de comple-  
jo polímero inorgánico y se desprenden grandes cantida-  
15 des de gas. La pérdida de peso en esta primera fase de  
desgasificación está ampliamente en forma de H<sub>2</sub>O que se  
desprende a aproximadamente 120°C. Otros gases no iden-  
tificados comienzan a desprenderse a 120°C, disminuyen-  
do gradualmente a 400°C.

20 Durante la segunda fase de desgasificación,  
que ocurre a aproximadamente 600°C, el polímero vuelve  
a formar espumas y luego se reducen en volumen. En es-  
te momento parece haber alguna pérdida de peso adicio-  
nal, aunque ligera. Estas primera y segunda fases de  
25 desgasificación se ven en la Figura 26 que representa



192

el comportamiento inicial de la muestra durante el intervalo de temperatura de 25-1.000°C.

Más específicamente con respecto a la Figura 26, la expansión que ocurrió fue debida a un proceso de pérdida de peso solo endotérmico que comenzó a 40°C, obteniéndose una velocidad máxima a 135°C y concluyendo a 200°C. Se observa una amplia exotermia a aproximadamente 650°C. Este pico comienza a 810°C y concluye a 1.000°C. Puesto que no es apreciable la pérdida de peso que acompaña a esto, es indicativa de la formación de un sólido vítreo, algo semejante al "procedimiento de curado" en los sistemas de polímeros orgánicos.

Con referencia ahora a la Figura 27, se observa una tercera fase de desgasificación, que tiene lugar a aproximadamente 1.300°C, en cuyo punto el complejo polímero inorgánico pierde una cantidad sustancial de peso. Se ha observado que el nitrógeno y el hidrógeno se separan en este punto. En la cuarta fase de desgasificación, que ocurre a 1.580°C, se separan grandes cantidades adicionales de gas. Este está en forma de hidrógeno. Si la temperatura continua elevándose más (a aproximadamente 2.500°C), el resto del polímero se vaporiza completamente. Observando la Figura 27 con más detalle, se ve una pequeña exotermia irregular a aproximadamente 900°C. A 1.100°C comienza un proceso de pérdida de peso y desde



1.280°C a 1.600°C ocurren fenómenos " de burbujeo de gas", como se refleja en la escala ampliada de cambio de peso 10 X y aumenta la velocidad de indicio de pérdida de peso. Durante este período hay aproximadamente una pérdida de peso del 24%, seguida inmediatamente de aproximadamente una pérdida de peso del 28%. A 1.900°C existe una amplia pérdida de peso. A 2.300°C toda la muestra se ha volatilizado.

Basándose en los resultados del análisis termogravimétrico, se postula que a 135°C se libera el agua restante después de la fase exotérmica de la reacción junto con los grupos NH. A 600°C se libera el agua de cristalización y a 1.300°C se liberan los grupos NH restantes. Finalmente, a 1.580°C se libera el hidrógeno de los grupos hidruro presentes en el complejo polímero inorgánico.

En un estudio adicional empleando espectroscopía de masa se ha observado que el nitrógeno y el hidrógeno atómico se liberan por el complejo polímero inorgánico. El hidrógeno atómico parece que se libera desde la temperatura ambiente hasta 1.550°C. El nitrógeno se libera a 875°C.

Como se indicó antes tanto el complejo monómero inorgánico como el complejo polímero inorgánico del presente invento tienen una variedad de empleos. Por ejemplo



5 plo, el complejo monómero inorgánico puede utilizarse  
en la preparación de jabones y formulaciones blanquea  
doras de acuerdo con la solicitud de patente de EE.UU  
pendiente nº 534.084, presentada el 23 de Diciembre  
de 1.974. Por ejemplo, puede prepararse un jabón ade-  
cuado haciendo reaccionar el complejo monómero inorgá  
nico con un ácido graso, por un mecanismo de reacción  
en el que el resto del ácido graso sustituye a un gru  
po  $\text{NH}_2$  del complejo monómero inorgánico. La reacción  
10 del peróxido de hidrógeno con el complejo monómero  
inorgánico bien con o sin ácido graso, proporciona un  
producto blanqueante útil como resultado de la presen  
cia de grupos hidroperoxi en el producto de reacción  
final. Los grupos hidroperoxi pueden introducirse en  
15 el complejo monómero inorgánico incluso sin la reac  
ción separada con peróxido de hidrógeno. Esto ocurre  
naturalmente cuando se utiliza ácido nítrico o  $\text{NO}_x$  ga  
seoso como fuente de grupos  $\text{NH}_2$  en la producción del  
complejo monómero. La presencia adicional de oxígeno  
20 en el sistema de reacción tiende a originar la forma  
ción de grupos hidroperoxi que se introducen en la es  
tructura principal del complejo monómero inorgánico.  
Por consiguiente, debe entenderse que la descripción  
del complejo monómero inorgánico tal como se emplea  
25 en toda esta memoria significa que abarca dichos pro-



ductos que incluyen grupos hidroperoxi.

5 Los complejos polímeros inorgánicos del presente invento tienen diversas utilidades como resultado de las características únicas de este complejo polí-  
mero inorgánico. Esto es particularmente cierto con  
respecto a la presencia evidente de electrones libres  
e iones hidrógeno en el complejo. Por ejemplo, las pro-  
piedades eléctricas únicas del complejo los hacen efi-  
caces como condensadores o diodos líquidos o fluidos.  
10 Aunque la capacidad del complejo polímero inorgánico del presente invento para actuar de la forma anterior no se entiende exactamente, se cree que la capacidad del complejo polímero inorgánico para almacenar ener-  
gía está basada en la presencia de los electrones li-  
bres presentes en el complejo.  
15

Una utilidad valiosa, que interesa adicional-  
mente de los diversos complejos polímeros inorgánicos  
producidos de acuerdo con el método del presente inven-  
to es la producción de piedras preciosas sintéticas. A  
este respecto, puesto que los complejos polímeros inor-  
gánicos contienen un metal alcalino tal como sodio o  
potasio, y uno o más metales no alcalinos, es posible  
20 crear un complejo polímero inorgánico en el que los com-  
ponentes metálicos igualan a los de las piedras precio-  
sas. Cuando dicho complejo polímero inorgánico se some-  
25



te a desgasificación por calentamiento a temperatura elevada, resulta un producto sólido cristalino, seme-  
jándose dicho producto estrechamente en estructura y  
características a la piedra preciosa deseada.

5                   Generalmente, con el fin de igualar el con-  
tenido de metal alcalino de la piedra preciosa, el  
complejo polímero inorgánico del presente invento de-  
be producirse de tal modo que tenga un contenido re-  
ducido de metal alcalino. Algunas veces, el complejo  
10                   polímero inorgánico no puede contener más de aproxi-  
madamente 10% del metal alcalino, basado en el conte-  
nido metálico total del complejo. Dicho complejo po-  
límero inorgánico puede prepararse por una de las dos  
técnicas posibles, bien un método de dilución/reac-  
15                   ción o un método de reacción directa. En el método de  
dilución/reacción, se produce un complejo polímero  
inorgánico sustancialmente de la misma forma que se  
ha descrito, diluyéndose después el complejo políme-  
ro con amoníaco acuoso o agua y haciéndolo reaccionar  
20                   además subsiguientemente con metal no alcalino adicio-  
nal. Esta reacción posterior con metal no alcalino adi-  
cional se lleva a cabo hasta que se alcanza la rela-  
ción deseada entre el metal alcalino y el metal no al-  
calino.

25                   En el método de reacción directa, el comple-

12



jo polímero inorgánico se prepara utilizando la cantidad total del metal alcalino deseado en la fase inicial de la reacción. Sin embargo, debido a la pequeña cantidad de metal alcalino utilizado, la fase endotérmica de la reacción será ligera, siendo proporcional de nuevo la velocidad de la reacción a la superficie específica del metal no alcalino. Solamente con una pequeña cantidad de metal alcalino presente, debe tenerse cuidado de evitar la erosión excesiva del metal no alcalino que podría dar como resultado la formación de sal, en lugar de la producción del complejo polímero inorgánico deseado. La dilución adicional del complejo polímero inorgánico y/o el calentamiento para desarrollar una fase exotérmica puede eliminar esta formación de sal.

Los complejos polímeros inorgánicos del presente invento tienen la capacidad interesante de actuar como disolvente para óxidos e hidróxidos de metales no alcalinos. De esta capacidad resultan muchas aplicaciones únicas de este complejo polímero inorgánico.

Un empleo principal de los complejos inorgánicos del presente invento es revestir electróliticamente el metal no alcalino a partir de soluciones del complejo polímero inorgánico. El complejo polímero inorgánico puede utilizarse como solución de revestimiento directamente tal como se produce de la fase exotérmica de la



reacción o, si es demasiado viscosa, puede diluirse con agua. Se ha determinado de acuerdo con el presente invento que el revestimiento puede conseguirse utilizando cualquiera de los complejos polímeros inorgánicos del presente invento. Sin embargo, deben alterarse ciertas variables de revestimiento electrolítico para las operaciones de revestimiento específicas, que incluyen los parámetros del voltaje, amperaje, temperatura y/o tipo de electrodo utilizado.

Una característica muy exclusiva de los complejos polímeros inorgánicos respecto al revestimiento electrolítico es que con el empleo de estos complejos es posible revestir ciertos metales que no han sido capaces de ser revestidos de modo electrolítico anteriormente. Se hace referencia, por ejemplo, a los metales refractarios tal como titanio, tántalo y niobio, así como al silicio. Aunque previamente se ha descrito que el silicio es depositado por técnicas de deposición a vacío y de bombardeo iónico, parece que no se ha descrito el revestimiento electrolítico con éxito del silicio metálico.

Todavía más, se ha determinado que se han conseguido revestimientos electrolíticos del 99% de pureza y superiores con el empleo de los complejos polímeros inorgánicos del presente invento. Además, se



5 ha descubierto de acuerdo con el presente invento, que  
pueden conseguirse revestimientos electrolíticos de  
aleaciones utilizando un complejo polímero inorgánico  
que contiene más de un metal no alcalino o mezclando  
dos o más complejos polímeros inorgánicos del presen-  
te invento. Todavía más, se ha encontrado que es facti-  
ble el revestimiento electrolítico de carburos de metal,  
empleando un electrodo de carbono. Todas estas aplica-  
ciones del complejo polímero inorgánico del presente in-  
vento establecen la utilidad inusual de estos materia-  
les.

10 El presente invento se describirá ahora con  
referencia a los ejemplos específicos siguientes. Tales  
ejemplos se presentan con fines solamente de ilustración  
y no se considerará en ninguna circunstancia que limitan  
el presente invento. En estos ejemplos, a no ser que se  
indique otra cosa, todos los porcentajes son en peso.

#### Ejemplo 1

20 Se llevaron a cabo tres experiencias repeti-  
das de acuerdo con el presente invento con el fin de  
estudiar la reproductividad del complejo polímero inor-  
gánico. Estas experiencias fueron como sigue:

1. Silicio/hidróxido de potasio de baja pureza
2. Silicio/hidróxido de potasio de elevada pu-  
reza
- 25 3. Silicio/hidróxido de sodio de elevada pure-  
za.

Al estudiar la reproductividad del complejo polímero inorgánico, las cantidades de los reaccionantes se mantuvieron constantes para las experiencias repetidas. Además, los parámetros de superficie específica del silicio, velocidad de adición del hidróxido de metal alcalino y periodo de tiempo de la reacción exotérmica se mantuvieron tan constantes como fué posible.

Silicio/potasio de baja pureza

En este estudio repetido, se empleó una relación molar de silicio a potasio de 2:1 en los reactivos iniciales. Los reactivos implicaban 616 g de silicio metálico, 616 g de hidróxido de potasio y 1.998,3 g de hidróxido de amonio, basados en una solución de hidróxido de amonio en agua de 26 Be<sup>2</sup>. El silicio metálico tenía un tamaño de partícula medio de 12,7 mm a 19,1 mm. El hidróxido de potasio se añadió a un recipiente de reacción que contenía el amoníaco acuoso y el silicio metálico. El hidróxido de potasio se añadió en pequeñas adiciones, completándose la adición en aproximadamente 2 horas. Se desarrolló una fase endotérmica que duró aproximadamente 6 horas. Después, se estableció una fase exotérmica que se completó en aproximadamente 45 minutos. Se llevaron a cabo la primera y segunda reacciones en días consecutivos con los resultados



siguientes:

|                         | <u>Reacción nº 1</u> | <u>Reacción nº 2</u> |
|-------------------------|----------------------|----------------------|
| Silicio                 | 7,93%                | 7,86 %               |
| Potasio                 | 8,72%                | 8,68 %               |
| 5 Relación en % en peso | 1,0996               | 1,1056               |
| Relación Si: K          | 1,2659               | 1,2591               |

Se observó que los resultados alcanzados en la reacción nº 1 y la reacción nº 2 son bastante comparables, indicando que puede reproducirse el complejo polímero inorgánico cuando se controlan las condiciones. Debe observarse que la fase endotérmica y exotérmica en esta reacción se acortaron con el empleo de silicio de baja pureza, aun cuando se empleó potasio como metal alcalino. Las impurezas presentes en el silicio, principalmente hierro tienden a aumentar la reactividad del silicio metálico, con lo cual acortan tanto la fase endotérmica como la fase exotérmica de la reacción.

#### 20 Silicio/potasio de elevada pureza

En este estudio repetido, se utilizaron las mismas cantidades de reaccionantes con la excepción de que se utilizaron 2.054,8 g de amoníaco acuoso y el silicio metálico tenía un tamaño de partícula medio de 25,4 mm a 38,1 mm. En estas experiencias repetidas se



completó la adición de hidróxido de potasio en aproximadamente tres horas. La fase endotérmica de la reacción duró aproximadamente ocho horas mientras que la fase exotérmica se completó en aproximadamente 80 minutos.

5 De nuevo, las reacciones repetidas produjeron los resultados siguientes:

|                       | <u>Reacción nº 1</u> | <u>Reacción nº 2</u> |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 10 Silicio            | 4,92%                | 4,93%                |
| Potasio               | 12,19%               | 11,93%               |
| Relación en % en peso | 2,4776               | 2,4199               |
| Relación Si:K         | 0,5619               | 0,5752               |

15 De nuevo aquí, puede observarse de las reacciones nº 1 y nº 2 que se consigue una excelente reproductividad del complejo polímero inorgánico. La cantidad menor de silicio en el complejo polímero inorgánico se debe a la menor reactividad del silicio de elevada pureza cuando se compara con el silicio de baja pureza. Aunque se utilizó hidróxido de potasio como hidróxido de metal alcalino, la fase endotérmica y la fase exotérmica no fueron como se apunta en el sistema modelo de la Figura 1, debido principalmente a la forma de introducción del hidróxido de potasio, es decir, un período más corto de introducción cuando se compara con la introducción tí-

20

25



pica de hidróxido de potasio. Además, el tamaño de partícula y la superficie específica del silicio de elevada pureza parecen afectar las variables dinámicas de la reacción.

5

Silicio/sodio de elevada pureza

Los parámetros de la reacción utilizados en relación con estas experiencias repetidas fueron los mismos que se han observado en relación con la reacción de silicio/potasio de elevada pureza anterior. Los resultados conseguidos fueron:

10

|                       | <u>Reacción nº 1</u> | <u>Reacción nº 2</u> |
|-----------------------|----------------------|----------------------|
| Silicio               | 6,89%                | 6,87%                |
| 15 Sodio              | 6,77%                | 6,77%                |
| Relación en % en peso | 0,9826               | 0,9854               |
| Relación Si:Na        | 0,8329               | 0,8306               |

20

Puede observarse de los resultados anteriores que se consiguió otra vez aquí con el empleo de hidróxido de sodio, reproductividad excelente del complejo polímero inorgánico.

25

En cada una de las experiencias repetidas anteriores, el análisis del contenido de silicio del complejo polímero inorgánico se consiguió determinando el SiO<sub>2</sub>

presente después de doble deshidratación y expulsión del  $\text{SiO}_2$  con ácido fluorhídrico. Las determinaciones de sodio y potasio se obtuvieron directamente por absorción atómica empleando fotometría de llama.

5

### Ejemplo 2

Se realizaron experimentos adicionales utilizando silicio de baja y alta pureza con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, con el fin de estudiar el efecto de los parámetros sobre la relación del metal alcalino al metal no alcalino en la reacción. Los parámetros estudiados fueron la superficie específica del metal no alcalino y la duración de la fase exotérmica de la reacción. Puesto que es difícil medir la superficie específica de cualquier metal no homogéneo, la superficie específica se estableció relacionándola con el tamaño del tamiz y de la malla.

10

15

En cada uno de los experimentos siguientes, la adición del hidróxido de metal alcalino al medio de reacción de amoníaco acuoso y o bien el silicio metálico de baja pureza o el silicio metálico de elevada pureza se consiguió en dos o tres horas. En cada uno de los experimentos, se desarrolló una fase endotérmica natural que dió lugar a una fase exotérmica natural después de aproximadamente 6 a 18 horas. En cada uno de

20

25



los experimentos, la fase exotérmica de la reacción  
fué de aproximadamente 1-2 horas, terminándose la reac-  
ción después de la fase exotérmica por separación del  
silicio metálico sin reaccionar. El análisis de los  
5 complejos polímeros inorgánicos formados se llevó a  
cabo de la misma forma que se ha citado antes con vis-  
tas al ejemplo 1. Se consiguieron los resultados expe-  
rimentales siguientes:

10

Experimento A

Silicio de baja pureza

Relación molar 2 Si: 1 K

KOH 616 g

NH<sub>4</sub>OH\* 1.998,3 g

15

Si 616 g

Tamaño del metal 12,7 a 19,05 mm.

Si 7,93%

K 8,72%

Relación Si:K en el polímero 1,2659

20

25

12 FEB 1976

Experimento B

Silicio de baja pureza

Relación molar 2 Si : 1 K

KOH 616 g

5 NH<sub>4</sub>OH 1.995,7 g

Si 616 g

Tamaño del metal 12,7 a 19,05 mm.

Si 7,86%

10 K 8,68%

Relación Si:K en el polímero 1,2591

Experimento C

Silicio de baja pureza

15 Relación molar 4 Si:1 K

KOH 308 g

NH<sub>4</sub>OH 1.995,0 g

Si 616 g

Tamaño del metal 25,4 a 38,1 mm.

20 Si 7,15%

K 10,63%

Relación Si:K en el polímero 0,9364

\* Bè en todos los experimentos.

25

11.12.75

12 FEB 1976

Experimento D

Silicio de baja pureza

Relación molar 1,3 Si:1 K

KOH 924 g.

5 NH<sub>4</sub>OH 1.996,2 g.

Si 616 g.

Tamaño del metal 6,35 a 12,7 mm.

Si 6,67%

K 10,43%

10 Relación Si:K en el polímero 0,8902

Experimento E

Silicio de alta pureza

Relación molar 2 Si:1 K

15 KOH 616 g.

NH<sub>4</sub>OH 2.054,9 g.

Si 616 g.

Tamaño del metal 25,4 a 38,1 mm.

Si 4,92%

K 12,19%

20 Relación Si:K en el polímero 0,5619

25

12 FEB. 1976

Experimento F

Silicio de alta pureza

Relación molar            2 Si:1 K  
KOH                            616 g.  
NH<sub>4</sub>OH                        2.054,8 g.  
Si                                616 g.  
Tamaño del metal            25,4 a 38,1 mm.

5

Si        4,93%

10

K        11,93%

Relación Si:K en el polímero 0,5752

Experimento G

Silicio de baja pureza

Relación molar            1,3 Si:1 K  
KOH                            924 g.  
NH<sub>4</sub>OH                        2.043,0 g.  
Si                                616 g.  
Tamaño del metal            19,05 a 25,4 mm.

15

20

Si        4,15%

K        13,42%

Relación Si:K en el polímero 0,4307

25



Experimento H

Silicio de alta pureza

Relación molar                    3 Si:1 K  
KOH                                    616 g  
5    NH<sub>4</sub>OH                            2,043,0  
      Si                                 924 g  
Tamaño del metal                12,7 a 19,05 mm

Si    6,83%

K    9,62%

10

Relación Si:K en el polímero 0,9886

Experimento I

Silicio de alta pureza

15    Relación molar                    6 Si:1 K  
      KOH                                616 g  
      NH<sub>4</sub>OH                            1.816,0 g  
      Si                                  1.815,0 g  
Tamaño del metal                19,05 a 25,4 mm

Si    7,14%

K    9,70%

20

Relación Si:K en el polímero 1,0246

25



Experimento J

Silicio de baja pureza

Relación molar 2 Si:1 K

KOH 616 g

5 NH<sub>4</sub>OH 1.986,2 g

Si 616 g

Tamaño del metal 19,05 a 25,4 mm

Si 5,60%

10 K 11,62%

Relación Si:K en el polímero 0,6709

Experimento K

Silicio de alta pureza

15 Relación molar 5,6 Si:1 K

KOH 616 g

NH<sub>4</sub>OH 1.991,3 g

Si 1.730,95 g

Tamaño del metal 12,7 a 25,4 mm

20 Si 8,17%; 8,22%

K 8,32%; 8,61%

Relación Si:K en el polímero 1,3670; 1,3292

(análisis repetidos)

25

12



Experimento L

Silicio de baja pureza

Relación molar 2 Si:1 Na

NaOH 440 g.

5 NH<sub>4</sub>OH 2.050,4 g.

Si 616 g.

Tamaño del metal 12,7 a 19,05 mm

Si 7,67%

10 Na 5,93%

Relación Si:Na en el polímero 1,0769

Experimento M

Silicio de alta pureza

15 Relación molar 6 Si:1 Na

NaOH 440 g.

NH<sub>4</sub>OH 2.053,6 g.

Si 1.816,0 g.

Tamaño del metal 19,05 a 25,4 mm

20 Si 6,89%

Na 6,77%

Relación de Si:Na en el polímero 0,8329

25



Experimento N

Silicio de alta pureza

Relación molar 6 Si:1 Na

5 NaOH 440 g.

NH<sub>4</sub>OH 2.055,0 g.

Si 1.816,0 g.

Tamaño del metal 19,05 a 25,4 mm

Si 6,87%

10 Na 6,77%

Relación de Si:Na en el polímero 0,8306

Experimento O

15 Silicio de alta pureza

Relación molar 6,5 Si:1 Na

NaOH 440 g.

NH<sub>4</sub>OH 2.043,0 g.

Si 2.014,7 g.

20 Tamaño del metal 25,4 a 38,1 mm

Si 6,16%

Na 8,70%

Relación de Si:Na en el polímero 0,5795

25

11.12.75

12 FEB 1975



De los resultados experimentales anteriores se observa que la cantidad de metal no alcalino que reacciona con el metal alcalino en la preparación del complejo polímero inorgánico es directamente proporcional a la superficie específica del metal no alcalino.

5

Se trazó una curva de determinación del peso molecular respecto al producto del Ejemplo M. La determinación se hizo por osmometría de membrana en NaOH 0,1 M a 45°C. Se encontró una concentración de polímero de 21,67% en el medio acuoso con un  $M_n$  de 36.900, proporcionando un peso molecular de aproximadamente 160.000.

10

### Ejemplo 3

Siguiendo esencialmente el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se preparó un complejo polímero inorgánico de zinc/potasio preparado haciendo reaccionar 390 g de zinc metálico, 168 g de hidróxido de potasio y 315 g de amoníaco acuoso (26 Be°). La relación molar de zinc a potasio en el sistema reaccionante fue 2:1.

15

20

Después de la fase exotérmica de la reacción, se analizó el complejo polímero inorgánico y contenía 4,78% de zinc y 24,93% de potasio. Tanto el contenido de zinc como el contenido de potasio en el polímero se determinaron por absorción atómica directa. La Figura 11

25



representa el registro infrarrojo para este complejo polímero inorgánico de zinc/potasio.

Ejemplo 4

5 Siguiendo el mismo procedimiento que el Ejem-  
plo 3, se produjo un complejo polímero inorgánico de  
tántalo y sodio, añadiendo 40 g de hidróxido de sodio  
a un medio de reacción que contenía 210 gramos de amoníaco acuoso (26<sup>g</sup>Be) y 908 g de tántalo metálico, sien-  
do la relación molar inicial de tántalo a sodio en el  
10 sistema de reacción 5:1. Se analizó el complejo políme-  
ro inorgánico, después de la fase exotérmica de la reac-  
ción, y contenía 6,49% de tántalo y 6,87% de sodio. El  
análisis de tántalo se efectuó por precipitación con  
cupferrón y el análisis de sodio se llevó a cabo por  
15 absorción atómica.

La Figura 12 representa el registro infrarrojo para este complejo polímero inorgánico de tántalo/sodio.

Ejemplo 5

20 Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se  
preparó un complejo polímero inorgánico de estaño/sodio,  
haciendo reaccionar 30 g de hidróxido de sodio con 1.190  
g de estaño metálico en 300 g de amoníaco acuoso (26<sup>g</sup>Be),  
25 siendo la relación inicial en la reacción, de estaño a

12



sodio 5:1. De nuevo, se realizó la introducción de hidróxido de sodio para establecer primeramente una fase endotérmica de la reacción y después una fase exotérmica. El análisis del complejo polímero inorgánico obtenido después de la fase exotérmica de la reacción proporcionó 13,44% de sodio y 0,32% de estaño. El análisis de estaño se hizo por reducción con níquel y valoración con  $KIO_3$ . El análisis de sodio se hizo por absorción atómica.

La Figura 13 representa un registro infrarrojo de este complejo polímero inorgánico de estaño/sodio.

#### Ejemplo 6

Siguiendo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, se obtuvo un polímero de berilio/potasio haciendo reaccionar 140 g de hidróxido de potasio con 45 g de berilio metálico en 262,5 g de amoníaco acuoso ( $26Be$ ). La reacción se llevó a cabo a través de una primera fase endotérmica y después por una fase exotérmica de reacción. Se analizó el complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción y contenía 0,21% de berilio y 22,64% de potasio. El análisis del berilio se llevó a cabo precipitando el fosfato y haciendo la corrección para el berilio metálico. El análisis de potasio se hizo por absorción atómica.



La Figura 14 representa el registro infrarrojo de este complejo polímero inorgánico de berilio/potasio.

#### Ejemplo 7

5

Siguiendo el procedimiento del Ejemplo 3, se preparó un complejo polímero inorgánico de zirconio y sodio. Los reaccionantes fueron: zirconio metálico, 2.184 g; hidróxido de sodio, 120 g; amoníaco acuoso, 525 g (26%Be). La relación molar inicial de zirconio a sodio fue 8:1. Se analizó el complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción. El zirconio se precipitó como óxido de zirconio con cupferrón y el contenido de sodio se determinó por absorción atómica. Este análisis proporcionó 2,73% de zirconio y 8,46% de sodio.

10

15

La Figura 15 representa el registro infrarrojo para este complejo polímero inorgánico de zirconio/sodio.

20

#### Ejemplo 8

Siguiendo de nuevo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 3, se preparó un complejo polímero inorgánico de niobio/potasio. Los reaccionantes fueron: 186 g de niobio metálico, 56 g de hidróxido de potasio y 210 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). La relación molar inicial

25



12 FEB 1976

de niobio a potasio fue 2:1. El complejo polímero inor-  
gánico resultante después de la fase exotérmica de la  
reacción se analizó para determinar el contenido de nio-  
bio y potasio. El contenido de niobio se determinó por  
5 precipitación en forma de óxido de niobio  $Nb_2O_5$  con cup  
ferrón. El potasio se analizó por absorción atómica. Los  
resultados proporcionaron 3,19% de niobio y 12,7% de po-  
tasio.

10 La Figura 16 representa el registro infrarro-  
jo del complejo polímero inorgánico de niobio/potasio.

#### Ejemplo 9

Utilizando el mismo procedimiento anterior, se  
preparó un complejo polímero inorgánico de molibdeno/sod-  
15 dio haciendo reaccionar 40 gramos de hidróxido de sodio  
con 384 gramos de molibdeno metálico en un medio de re-  
acción que comprendía 245 gramos de amoníaco acuoso  
(26%Be), siendo la adición del hidróxido de sodio tal  
que se desarrolla una fase endotérmica de la reacción y  
a continuación una fase exotérmica de la reacción. La re-  
20 lación molar inicial de molibdeno a sodio fue 4:1.

El complejo polímero inorgánico resultante de  
la reacción exotérmica se analizó para determinar el con-  
tenido de molibdeno y sodio. El molibdeno se precipitó  
25 con benzo-oxima y se analizó. El sodio se determinó por  
absorción atómica directa. Como resultado, se encontró

12 FEB 1975

que el complejo polímero inorgánico contenía 1,06% de molibdeno y 8,10% de sodio.

La Figura 17 representa el registro infrarrojo para este complejo polímero inorgánico de molibdeno/sodio.

5

Ejemplo 10

Se preparó un complejo polímero inorgánico de aluminio/sodio utilizando el mismo procedimiento que se discutió antes respecto al Ejemplo 3. En este ejemplo, se hicieron reaccionar 520 gramos de hidróxido de sodio con 702 gramos de aluminio metálico en 1.820 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). De nuevo, la adición del hidróxido de sodio fue tal que se desarrolló primero una fase endotérmica de la reacción y después una fase exotérmica. La relación molar inicial de aluminio a sodio en los reaccionantes fue 2:1.

10

15

Se analizó el complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción. El contenido de aluminio del complejo se determinó por separación del hidróxido y combustión en forma de óxido de aluminio. El contenido de sodio se determinó por absorción atómica. Se encontró un contenido de aluminio del 18,31 y un contenido de sodio del 11,25%.

20

La Figura 18 representa el registro infrarrojo para este complejo polímero inorgánico de aluminio/sodio.

25



12 FEB

### Ejemplo 11

Utilizando el mismo procedimiento que se ha descrito antes respecto al Ejemplo 3, se preparó un complejo polímero inorgánico de hierro/sodio. Los reaccionantes fueron: 224 gramos de hierro, 160 gramos de hidróxido de sodio y 560 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). La relación molar inicial de hierro a sodio fue 1:1. De nuevo, la introducción del hidróxido de sodio fue tal que se desarrolló primeramente una fase endotérmica de la reacción y después una fase exotérmica de la reacción. El complejo polímero inorgánico resultó de esta fase exotérmica de la reacción.

Para determinar el contenido de hierro y sodio de este complejo polímero inorgánico, se valoró el hierro con permanganato potásico y se determinó el sodio directamente por absorción atómica. Se encontró un contenido de hierro de 0,94% y un contenido de sodio de 23,00%.

La Figura 19 representa el registro infrarrojo para este complejo polímero inorgánico de hierro/sodio.

### Ejemplo 12

Se llevó a cabo un procedimiento similar al descrito antes en el Ejemplo 3 para producir un complejo polímero inorgánico de bismuto/sodio. En este ejem-



plo, se utilizaron los reaccionantes siguientes: bismuto, 627 gramos; hidróxido de sodio, 40 gramos; amoníaco acuoso, 210 gramos (26%Be). La relación molar inicial de bismuto a sodio en los reaccionantes fue 3:1.

5 De nuevo, se añadió el hidróxido de sodio al medio de reacción que contenía el bismuto metálico y el amoníaco acuoso con el fin de producir primeramente una fase endotérmica y después una fase exotérmica. Se terminó la reacción retirando el exceso de bismuto metálico  
10 después de la fase exotérmica de la reacción. El complejo polímero inorgánico de bismuto y sodio resultante de esta fase exotérmica de la reacción se analizó para determinar el contenido de bismuto y sodio. El contenido de bismuto se determinó por separación del hidróxido,  
15 mientras que el contenido de sodio se obtuvo por absorción atómica. Se determinó un contenido de bismuto de 0,29% y un contenido de sodio de 8,25%.

La Figura 20 representa el registro infrarrojo de este complejo polímero inorgánico de bismuto/sodio.  
20

### Ejemplo 13

Se preparó un complejo polímero inorgánico de indio y potasio utilizando un procedimiento similar al del Ejemplo 3. En este ejemplo, se introdujeron 112 gramos de hidróxido de potasio en un recipiente de reacción  
25

12 FEB 1975

que contenía 690 gramos de indio metálico y 280 gramos de amoníaco acuoso ( $26^{\circ}\text{Be}$ ), siendo la relación molar inicial de indio a potasio 3:1. De nuevo, la introducción del hidróxido de potasio fue tal que desarrolló una fase endotérmica de la reacción y después una fase exotérmica de la reacción. El complejo polímero inorgánico de indio y potasio resultó de esta fase exotérmica.

El contenido de indio del complejo se analizó por precipitación del hidróxido en un medio de ácido perclórico. El contenido de potasio se analizó por absorción atómica. Se encontró un contenido de indio de 1,94% y un contenido de potasio de 25,46%.

La Figura 21 representa el registro infrarrojo de este complejo polímero inorgánico de indio/potasio.

Ejemplo 14

Siguiendo el mismo procedimiento anterior, se obtuvo un complejo polímero inorgánico de titanio/sodio, haciendo reaccionar las cantidades siguientes: 1.968 gramos de titanio metálico, 328 gramos de hidróxido de sodio y 1.435 gramos de amoníaco acuoso ( $26^{\circ}\text{Be}$ ). La relación molar inicial de titanio a sodio fue aproximadamente 5:1. De nuevo, la introducción del hidróxido de sodio en el medio de reacción que contenía el titanio me-



12 FEB 1975

tálico y amoníaco acuoso fue tal que produjo una fase endotérmica inicial de reacción y subsiguientemente una fase exotérmica de reacción.

5 Se analizó el complejo polímero inorgánico re-  
sultante de la fase exotérmica de la reacción y conte-  
nía 11,54% de sodio y 3,81% de titanio. El análisis de  
titanio se llevó a cabo por precipitación de dióxido  
de titanio con cupferrón. El análisis de sodio se llevó  
a cabo por absorción atómica.

10 La Figura 22 representó el registro infrarrojo  
del complejo polímero inorgánico de titanio/sodio.

#### Ejemplo 15

15 Siguiendo el mismo procedimiento que se indicó  
antes en el Ejemplo 3, se preparó un complejo polímero  
inorgánico de cobalto/sodio con los reaccionantes siguien-  
tes: 2.183 gramos de cobalto metálico, 296 gramos de hi-  
dróxido de sodio, 1.036 gramos de amoníaco acuoso (26°Be).  
La relación molar inicial de cobalto a sodio fue 5:1. De  
nuevo, la introducción del hidróxido de sodio en el medio  
de reacción que contenía el cobalto metálico y el amoníaco  
acuoso consiguió eficazmente la producción de una fa-  
se endotérmica de reacción y después una fase exotérmica  
de la reacción.

25 El complejo polímero inorgánico de cobalto y  
sodio resultante de la fase exotérmica de la reacción se

12 FEB 1965



analizó para determinar los contenidos de cobalto y sodio. Ambos análisis se hicieron una absorción atómica. Se encontró que el complejo polímero inorgánico contenía 0,15% de cobalto y 16,23% de sodio.

5 La Figura 23 representa el registro infrarrojo de este complejo polímero inorgánico de cobalto/sodio.

#### Ejemplo 16

10 Se prepararon dos complejos polímeros inorgánicos diferentes de cromo/sodio por el procedimiento del Ejemplo 3. Estas reacciones diferían principalmente en la cantidad de cromo introducida en el complejo polímero inorgánico. En la primera reacción, se hicieron reaccionar 260 gramos de cromo metálico con 40 gramos de hieróxido de sodio en 245 gramos de amoníaco acuoso (26<sup>g</sup>Be). En la segunda reacción, se hicieron reaccionar 15 260 gramos de cromo con 56 gramos de hidróxido de sodio en 245 gramos de amoníaco acuoso (26<sup>g</sup>Be). En el primer caso, la relación molar inicial de cromo a sodio fue 5:1. En el segundo caso, la relación molar inicial de cromo a sodio fue 5:1.

20 Cada reacción se llevó a cabo de forma similar, formando primeramente una fase endotérmica y después una fase exotérmica de la reacción. Se separó el exceso de cromo del sistema después de la fase exotérmica de 25



la reacción y se analizaron ambos complejos polímeros inorgánicos resultantes de esta fase exotérmica de la reacción. Tanto la determinación de cromo como la determinación de sodio se realizaron por absorción atómica. Se encontró que el producto de la primera reacción contenía 1,19% de cromo y 6,18% de sodio. Se encontró que el producto de la segunda reacción contenía 3,93% de cromo y 15,60% de sodio.

#### Ejemplo 17

10 Siguiendo un procedimiento similar al anterior se preparó un polímero de wolframio/sodio a partir de los reaccionantes siguientes: wolframio metálico, 552 gramos; hidróxido de sodio, 40 gramos; amoníaco acuoso, 245 gramos (260Be). La relación molar inicial de wolframio a sodio en la reacción fue 3:1. De nuevo, la introducción de hidróxido de sodio se llevó a cabo para producir una primera fase endotérmica y después una fase exotérmica.

15 El complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica se analizó para determinar el contenido de wolframio y sodio. El contenido de wolframio se analizó por precipitación con cinchonina y combustión en forma de óxido de wolframio,  $WO_3$ . El contenido de sodio se determinó por absorción atómica. Se encontró que este complejo polímero inorgánico contenía 2,38% de wolframio y 9,57% de sodio.

12 FEB. 1976



### Ejemplo 18

5 Se preparó un polímero de manganeso/sodio de forma similar a la anterior, utilizando 3.135 gramos de manganeso, 285 gramos de hidróxido de sodio 1.995 gramos de amoníaco acuoso (26%Be), siendo la relación molar de manganeso a sodio en la reacción 8:1. Se desarrolló una fase endotérmica y una fase exotérmica similares.

10 El producto resultante de la fase exotérmica de la reacción, es decir, el complejo polímero inorgánico, se analizó para determinar el contenido de manganeso y sodio. Se encontró un contenido de manganeso de 1,79% y un contenido de sodio de 11,05%. El contenido de manganeso se determinó por valoración directa y el  
15 contenido de sodio se determinó por absorción atómica.

### Ejemplo 19

20 Siguiendo un procedimiento similar al descrito antes, se produjo un complejo polímero inorgánico de níquel/sodio y un complejo polímero inorgánico de níquel/potasio. En la producción del complejo polímero inorgánico de níquel/sodio, se hicieron reaccionar 2.242 gramos de níquel con 380 gramos de hidróxido de sodio y 1.330 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). En la producción del complejo polímero inorgánico de níquel/potasio  
25 se sustituyeron los 380 gramos de hidróxido de sodio

por 532 gramos de hidróxido de potasio. En cada caso, la relación molar inicial de níquel a metal alcalino fue aproximadamente 4:1.

5 Cada reacción se realizó mediante la adición del hidróxido de metal alcalino para producir una fase endotérmica de la reacción y después una fase exotérmica de la reacción.

10 El complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción se analizó en el caso de cada uno de los complejos preparados. El níquel, potasio y sodio se analizaron todos por determinación directa por absorción atómica. En el caso del complejo polímero inorgánico de níquel/sodio, el análisis proporcionó 0,15% de níquel y 14,86% de sodio. En el caso del  
15 complejo polímero inorgánico de níquel/potasio, el análisis proporcionó 0,19% de níquel y 23,55% de potasio.

Ejemplo 20

20 Utilizando un procedimiento similar al del Ejemplo 3, se preparó un complejo polímero inorgánico de plata/sodio haciendo reaccionar 216 gramos de plata metálica con 40 gramos de hidróxido de sodio en 70 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). La relación molar inicial de los reaccionantes fue 2:1. De nuevo, se desarrolló una fase endotérmica de la reacción y una fase  
25

12 FEB 1977



exotérmica subsiguiente de la reacción por adición del hidróxido de sodio al medio de reacción que contenía la plata metálica y el amoníaco acuoso.

5 Se encontró que el complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción contenía 0,21% de plata y 16,51% de sodio, ambos por absorción atómica. También se encontró de acuerdo con el presente invento que cuando se utiliza plata en forma de polvo es necesario a menudo aumentar el contenido de  
10 amoníaco acuoso, tal como multiplicando por un factor de dos (2) debido al hecho de que el polvo de plata tiende a hacerse esponjoso y absorbe rápidamente el amoníaco acuoso. Esto tiende generalmente a producir una disminución proporcional en la cantidad de metal alcalino en  
15 el producto polímero inorgánico.

#### Ejemplo 21

20 Se obtuvo un complejo polímero inorgánico de cadmio/sodio haciendo reaccionar 1.120 gramos de cadmio con 200 gramos de hidróxido de sodio y 525 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). La relación molar inicial de cadmio a sodio en los reaccionantes fue 2:1.

25 El contenido de cadmio y el contenido de sodio en el complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción se analizó por absorción



atómica. Se encontró un contenido de cadmio del 0,37%, así como un contenido de sodio de 18,04%.

#### Ejemplo 22

5 Este Ejemplo ilustra la preparación de un polímero de galio/sodio utilizando un procedimiento de reacción similar al que se ha descrito antes. En este Ejemplo, se hicieron reaccionar 700 gramos de galio con 80 gramos de sodio en 280 gramos de amoníaco acuoso (26<sup>o</sup>Be), añadiéndose el hidróxido de sodio al recipiente de reacción que contenía el galio metálico y el amoníaco acuoso de modo que se inicie una fase endotérmica de la reacción y después una fase exotérmica de la reacción. La relación molar inicial de galio a sodio fue 5:1.

10 El complejo polímero inorgánico resultante de la fase exotérmica de la reacción se analizó para determinar el contenido de galio y sodio. Tanto el galio como el sodio se analizaron por absorción atómica directa. Este análisis proporcionó 0,33% de galio y 9,32% de sodio.

#### Ejemplo 23

20 Se utilizó un procedimiento similar para producir un polímero inorgánico a partir de antimonio y sodio haciendo reaccionar 366 gramos de antimonio metálico con 40 gramos de hidróxido de sodio y 210 gramos de amoníaco acuoso (26<sup>o</sup>Be). La relación molar inicial de anti-

25



monio a sodio fue 3:1.

5 El complejo inorgánico polímero resultante de la fase exotérmica de la reacción se analizó para determinar el contenido de antimonio y sodio. Ambos análisis se hicieron por absorción atómica. El complejo polímero inorgánico se analizó dando 0,49% de antimonio y 10,39% de sodio.

#### Ejemplo 24

10 Se preparó un polímero de telurio/sodio de la misma forma que se ha descrito antes haciendo reaccionar 128 gramos de telurio con 40 gramos de hidróxido de sodio en 245 gramos de amoníaco acuoso (25%Be). La relación molar inicial de telurio a sodio en el sistema de reacción fue 2,5:1. De nuevo, la adición del hidróxi-  
15 do de sodio fue tal que se desarrolló una fase endotérmica inicial de reacción y después una fase exotérmica de la reacción.

20 El complejo polímero inorgánico resultó de la fase exotérmica de la reacción. Este complejo polímero inorgánico se analizó para determinar el contenido de telurio y sodio. El telurio se precipitó por reducción con  $SO_2$  a telurio metálico. El contenido de sodio se determinó a partir del filtrado de la precipitación por absorción atómica. Los resultados de este análisis fue-  
25 ron 0,81% de telurio y 30,06% de sodio.



### Ejemplo 25

Se prepararon dos complejos polímeros inorgánicos de cobre/sodio utilizando cobre metálico e hidróxido de sodio. Se realizaron dos reacciones, variando el contenido de cobre en el complejo polímero inorgánico. En la primera reacción, se hicieron reaccionar 450 gramos de cobre con 100 gramos de hidróxido de sodio en 800 ml de amoníaco acuoso ( $26^{\circ}\text{Be}$ ).

En la segunda reacción, se hicieron reaccionar 450 gramos de cobre con 200 gramos de hidróxido de sodio en 800 ml de amoníaco acuoso ( $26^{\circ}\text{Be}$ ).

En ambos casos, la adición del hidróxido de sodio fue tal que se desarrolló una fase endotérmica de la reacción y más adelante una fase exotérmica de la reacción. Los complejos polímeros inorgánicos resultantes de las fases exotérmicas de las reacciones se analizaron en cuanto al contenido del cobre y el contenido de sodio, ambas por absorción atómica. En el caso de la primera reacción, se encontró un contenido de cobre del 0,23% y un contenido de sodio de 7,63%. En el caso de la segunda reacción, se encontró un contenido de cobre del 0,07% y un contenido de sodio del 14,94%.

### Ejemplo 26

Se preparó un complejo polímero inorgánico de magnesio/sodio haciendo reaccionar 600 gramos de magne-

12 FEB 1975



sio metálico, 200 de hidróxido de sodio y 525 gramos de amoníaco acuoso ( $26^{\circ}\text{Be}$ ) de acuerdo con el procedimiento antes descrito.

Ejemplo 27

5 Se preparó un complejo polímero inorgánico de oro/sodio haciendo reaccionar 394 gramos de metal oro, 40 gramos de hidróxido de sodio y 140 gramos de amoníaco acuoso ( $26^{\circ}\text{Be}$ ), de acuerdo con el procedimiento que se ha descrito en el Ejemplo 3.

10

Ejemplo 28

15 Se preparó un complejo polímero inorgánico de titanio/potasio utilizando amoníaco gaseoso para suplementar al amoníaco acuoso. La reacción implicó 1.968 gramos de titanio y 459,2 gramos de hidróxido de potasio. La cantidad deseada del amoníaco acuoso fue de 1.435 gramos, aproximadamente amoníaco acuoso de  $26^{\circ}\text{Be}$ . Para conseguir esto, se introdujeron continuamente en el recipiente de reacción unos 915,9 gramos de amoníaco gaseoso. El amoníaco gaseoso se introdujo por debajo del titanio metálico para proporcionar una dispersión uniforme del amoníaco gaseoso y contacto entre el gas y el titanio. Se empleó un medio acuoso. Se empleó también un condensador con nieve carbónica para fines de reflujo con el fin de evitar el escape del amoníaco gaseoso, manteniendo tanto amoníaco como sea posible en

20

25

11.12.75



el sistema de reacción.

5 Como resultado de esta reacción, se consiguió una fase endotérmica y una fase exotérmica similares por dosificación del hidróxido de potasio en el sistema de reacción. El complejo polímero inorgánico preparado por este procedimiento parece similar a los complejos obtenidos por el empleo de amoníaco acuoso.

Ejemplo 29

10 Se preparó un complejo polímero inorgánico de tántalo/potasio utilizando 908 gramos de tántalo metálico, 56 gramos de hidróxido de potasio y 210 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). La relación molar inicial de tántalo a potasio fue 5:1.

15 El tántalo metálico se introdujo en el recipiente de reacción con el amoníaco acuoso y el hidróxido de potasio se añadió lentamente para generar la fase endotérmica y la fase exotérmica de la reacción. Debido a la tendencia del tántalo de polarizar el hidrógeno, se añadió un aporte de energía al sistema, utilizando un ánodo de tántalo y un cátodo de tántalo en contacto con el tántalo metálico en el recipiente de reacción. Como resultado de esto, se hizo pasar una pequeña corriente por el metal tántalo. Esto tuvo el efecto de despolarizar la superficie del tántalo metálico, asegurando por 20 lo tanto el desarrollo de la fase endotérmica deseada y 25



la fase exotérmica subsiguiente de la reacción. Como resultado de este procedimiento, se preparó un complejo polímero inorgánico de tántalo y sodio.

#### Ejemplo 30

5                   Se preparó un complejo polímero inorgánico de indio/potasio haciendo reaccionar 690 gramos de indio, 122 gramos de hidróxido de potasio y 280 gramos de amoníaco acuoso (26°Be). En este procedimiento, se utilizó un baño de agua caliente para iniciar la fase exotérmica de la reacción. Resultó el complejo polímero inorgánico de indio y potasio.

10

#### Ejemplo 31

15                   Este Ejemplo representa la preparación de un complejo polímero inorgánico para preparación de piedras preciosas. Este Ejemplo se realiza para proporcionar un mínimo de sodio en el complejo polímero inorgánico de silicio/sodio. Los reaccionantes son 560 gramos de silicio metálico, 40 gramos de hidróxido de sodio y 1.750 gramos de amoníaco acuoso (26°Be).

20

25                   El hidróxido de sodio se añade al recipiente de la reacción que contiene el silicio metálico y amoníaco acuoso en la fase inicial de la reacción. Debido a la cantidad limitada de hidróxido de sodio añadida basada en la cantidad del silicio metálico, solamente



5 se desarrolla una ligera fase endotérmica y la temperatura media de la reacción es de aproximadamente 21°C, ligeramente inferior a la temperatura ambiente. En este procedimiento la velocidad de erosión del silicio debe de estar en equilibrio con la adición del hidróxido de sodio con el fin de evitar la formación de sal. Llevando a cabo esta reacción a través de la fase endotérmica ligera y después a través de la fase exotérmica, se prepara un complejo polímero inorgánico de silicio/sodio que puede emplearse eficazmente para la preparación de piedras preciosas aplicando técnicas de degasificación.

10

#### Ejemplo 32

15 Se prepara un polímero de silicio/sodio adicional útil para la preparación de piedras preciosas por el método de dilución-reacción. Se diluyen unos 500 ml de un complejo polímero inorgánico de silicio/sodio formado previamente que tiene una densidad relativa de 1,543, en amoníaco acuoso. Por la dilución, se forman inicialmente dos capas separadas, siendo la capa del fondo el complejo polímero inorgánico y la capa superior el amoníaco acuoso. Sin embargo, estas dos capas separadas 20 llegarán a ser miscibles por la adición del silicio metálico y calor.

25 El complejo polímero inorgánico original contenía más de 10% en peso de sodio. Con el fin de conse-

12 FEB 1977



5  
10  
15  
20  
25

guir un contenido máximo de sodio de 10% en peso, debe introducirse silicio metálico adicional en el complejo polímero inorgánico. Para conseguir esto, se añaden 131,7 gramos de silicio metálico al sistema de dos fases, con calentamiento. Como resultado de esto las dos fases llegan a ser miscibles y el silicio metálico es absorbido por el complejo polímero inorgánico, proporcionando de este modo la relación deseada de silicio metálico a sodio metálico en el complejo. Este complejo polímero inorgánico puede utilizarse ahora para la preparación de piedras preciosas.

#### Ejemplo 33

Se prepara un polímero de aluminio/sodio útil para la preparación de piedras preciosas haciendo reaccionar 702 gramos de aluminio, 40 gramos de hidróxido de sodio y 1.820 gramos de amoníaco acuoso (26%Be). Utilizando esta pequeña cantidad de sodio comparada con la cantidad de aluminio, se prepara un complejo polímero inorgánico que es capaz de utilizarse para la preparación de piedras preciosas.

#### Ejemplo 34

Se prepara un polímero adicional de aluminio y sodio para la preparación de piedras preciosas por la técnica de dilución. Se utiliza un complejo políme-



ro inorgánico de aluminio/sodio que tiene una densidad  
relativa de 1,673, el polímero original contenía sodio  
en exceso del 5%. Con el fin de conseguir un contenido  
de sodio del 5% en el complejo polímero inorgánico, de  
5 be estar presente en el producto final aluminio metáli  
co adicional, es decir, 3.895 gramos. Por consiguiente  
se añaden 3.723,3 gramos de aluminio al complejo polí-  
mero inorgánico de aluminio/sodio original diluido en  
amoníaco acuoso. Esto consigue un producto final con  
10 un contenido de sodio reducido, es decir aproximadamen  
te 5%, útil para la preparación de piedras preciosas.  
Se lleva a cabo lentamente una dilución del complejo  
polímero inorgánico de aluminio/sodio en amoníaco acuo  
so puesto que este complejo reacciona vigorosamente  
con el amoníaco acuoso.

#### Ejemplo 35

Se prepara un complejo polímero inorgánico de  
aluminio/sodio/calcio haciendo reaccionar 486 gramos  
de aluminio, 46 gramos de hidróxido de sodio, 40 gramos  
de hidróxido de calcio y 1.890 gramos de amoníaco acuo-  
20 so. En esta reacción, el hidróxido de sodio se añade  
inicialmente con el fin de iniciar la fase endotérmica  
de la reacción, después de lo cual se alimenta el hidró-  
xido de calcio y se hace reaccionar con el complejo po-  
límico inorgánico formado.

25



5

La descripción anterior ha sido dirigida a realizaciones particulares del invento de acuerdo con los requerimientos de los estatutos de patente y con los fines de ilustración y explicación. Sin embargo, será evidente para los expertos en esta técnica que serán posibles muchas modificaciones y cambios en los procedimientos descritos sin apartarse del alcance y espíritu del invento. Es intención de la sociedad solicitante se interprete que las reivindicaciones siguientes todas las modificaciones y variaciones.

10

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el día 26 de Noviembre de 1.974, bajo el Nº 527.355, y el día 17 de Noviembre de 1.975, bajo el Nº 631.949, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20

25

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5                    1a.- Un método de producir un complejo polí-  
                      mero inorgánico que comprende: hacer reaccionar en un  
                      medio acuoso: (a) al menos un metal no alcalino selec-  
                      cionado de los Grupos I-VIII de la Tabla Periódica; (b)  
                      un hidróxido de metal alcalino; y (c) una fuente de gru-  
                      pos  $NH_2$  reactivos de acuerdo con la secuncia siguiente:  
10                    (i) introducir una cantidad previamente determinada de  
                      dicho metal no alcalino en un recipiente de reacción que  
                      contiene dicho medio acuoso; (ii) proporcionar, en dicho  
                      medio acuoso, un suministro de dicha fuente de grupos  
                       $NH_2$ ; (iii) añadir dicho hidróxido de metal alcalino a  
15                    dicho recipiente de reacción, en presencia de dicha fuen-  
                      te de grupos  $NH_2$ , de tal forma que se proporcione un  
                      contacto íntimo entre los iones de metal alcalino y el  
                      metal no alcalino y una zona localizada en la proximi-  
                      dad inmediata de dicho metal no alcalino de pH próximo  
20                    a un valor de 14, con lo cual el metal no alcalino se  
                      desgasta, produciendo iones de metal no alcalino en di-  
                      cho medio de reacción, entrando dichos iones de metal  
                      no alcalino en reacción con los iones de metal alcalino  
                      y los grupos  $NH_2$  reactivos para producir un complejo  
25                    monómero inorgánico; añadiéndose dicho hidróxido de me-

11.12.75



5 tal alcalino a una velocidad suficiente para fijar cantidades sustanciales de grupos  $\text{NH}_2$  en una reacción endotérmica global con dicho hidróxido de Metal alcalino y dicho metal no alcalino; (iv) establecer después una reacción exotérmica en dicho recipiente de reacción caracterizada por una erosión o desgaste aumentado de dicho metal no alcalino y la formación de un complejo polímero inorgánico; y terminar la reacción separando el metal no alcalino sin reaccionar del medio de reacción.

10 2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha fuente de grupos  $\text{NH}_2$  es amoníaco acuoso.

3ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el que dicho amoníaco acuoso se proporciona burbujeando amoníaco gaseoso en dicho medio acuoso.

15 4ª.- El método de la reivindicación 2ª, en el que dicho amoníaco acuoso se suplementa con amoníaco gaseoso.

20 5ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que la reacción exotérmica se inicia calentando el recipiente de reacción que contiene el complejo inorgánico después de la terminación de la reacción endotérmica.

25 6ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que la reacción exotérmica se inicia añadiendo metal no alcalino adicional al recipiente de reacción que contiene el complejo monómero inorgánico.

7a.- El método de la reivindicación 1a, en el que la reacción se enfría durante la adición del hidróxido de metal alcalino para favorecer el desarrollo de la reacción endotérmica.

5

8a.- El método de la reivindicación 1a, que incluye además añadir al recipiente de reacción una cantidad pequeña de un metal no alcalino de un metal no alcalino diferente de los grupos I-VIII de la Tabla Periódica, más reactivo que dicho metal no alcalino, para iniciar el desarrollo de dicha reacción endotérmica.

10

9a.- El método de la reivindicación 1a, en el que el metal más reactivo comprende el mismo metal no alcalino de los grupos I-VIII de la Tabla Periódica, utilizada previamente en la reacción con un hidróxido de metal alcalino y una fuente de grupos  $NH_2$  reactivos en la reacción exotérmica para producir el complejo polímero inorgánico.

15

10a.- El método de la reivindicación 1a, en el que dicho hidróxido de metal alcalino se selecciona de hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

20

11a.- El método de la reivindicación 1a, en el que el hidróxido de metal alcalino se añade al recipiente de reacción en forma de gránulos, hundiéndose los gránulos hasta el fondo del recipiente de reacción

25

11.12.75

cerca del metal no alcalino y produciendo, a medida que se disuelven, zonas localizadas de elevado pH.

5 12ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicha fuente de grupos  $\text{NH}_2$  comprende amoníaco gaseoso añadiéndose dicho amoníaco gaseoso e hidróxi- do de metal alcalino a dicho medio de reacción en con- diciones controladas de modo que se fije una cantidad sustancial de grupos  $\text{NH}_2$  liberados del amoníaco gaseo- so.

10 13ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicho metal no alcalino es silicio.

14ª.- El método de la reivindicación 1ª, en el que dicho metal no alcalino es aluminio.

15 15ª.- Un método de producir un complejo po- límero inorgánico.

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

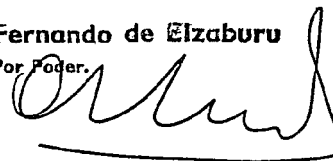
20 Esta Memoria consta de ciento ocho hojas es- critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15. IX. 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu

Por Poder.



13-4-77  
VGD.





FIG

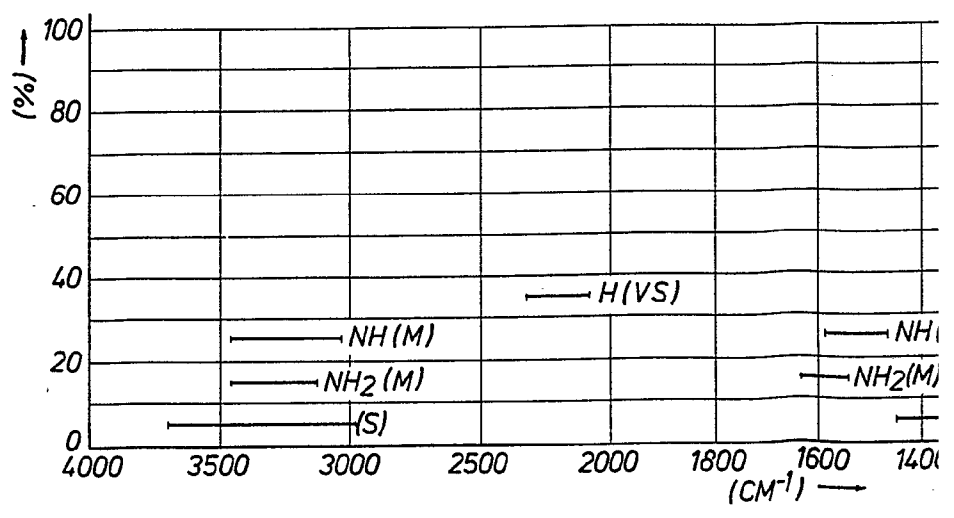
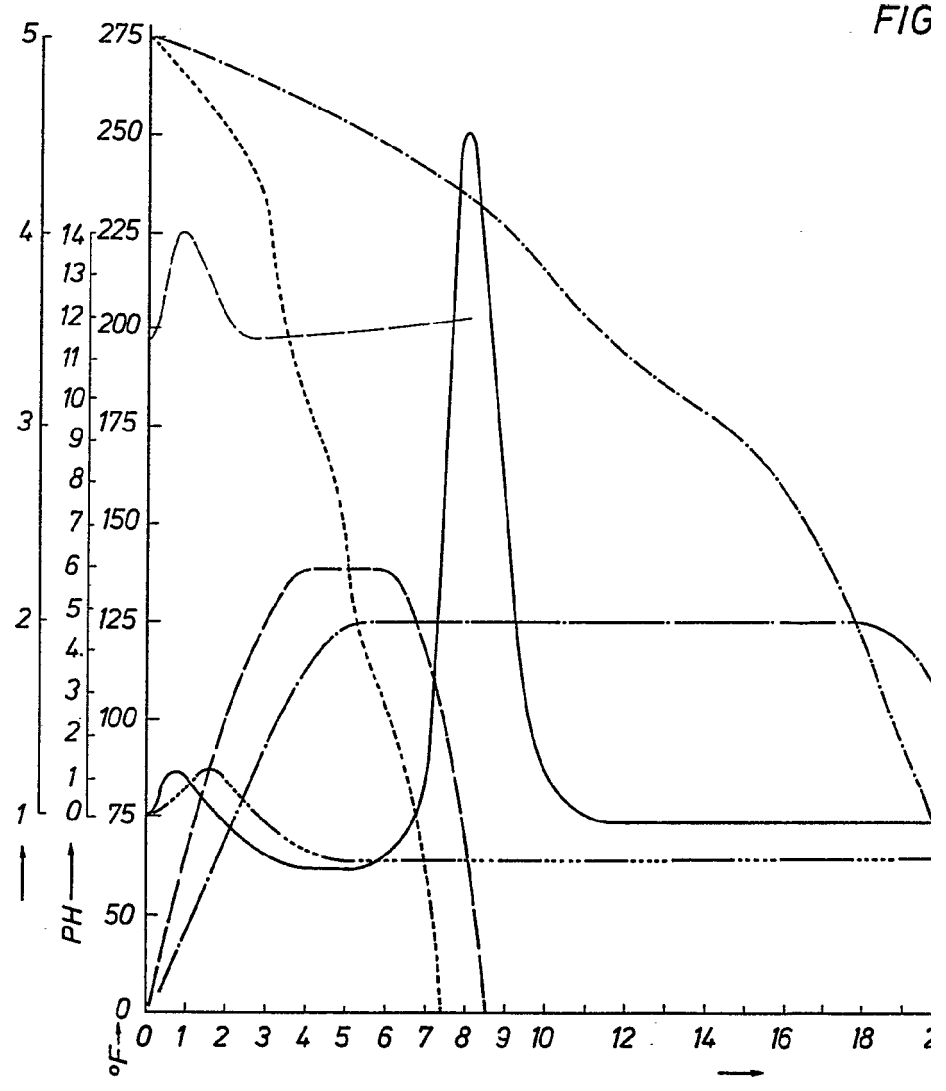




FIG. 1

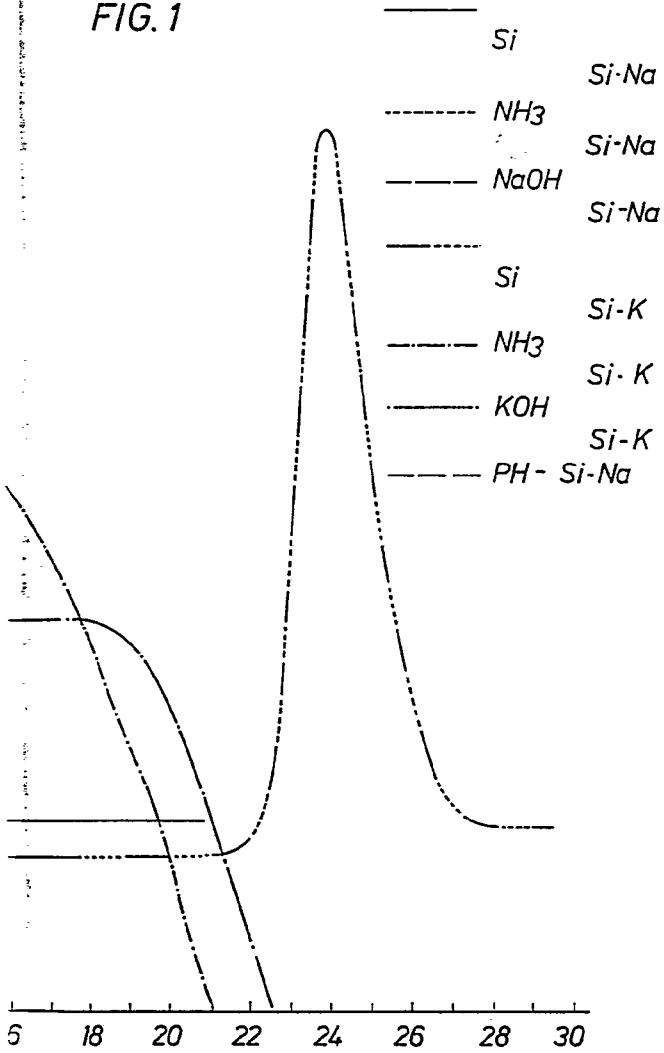
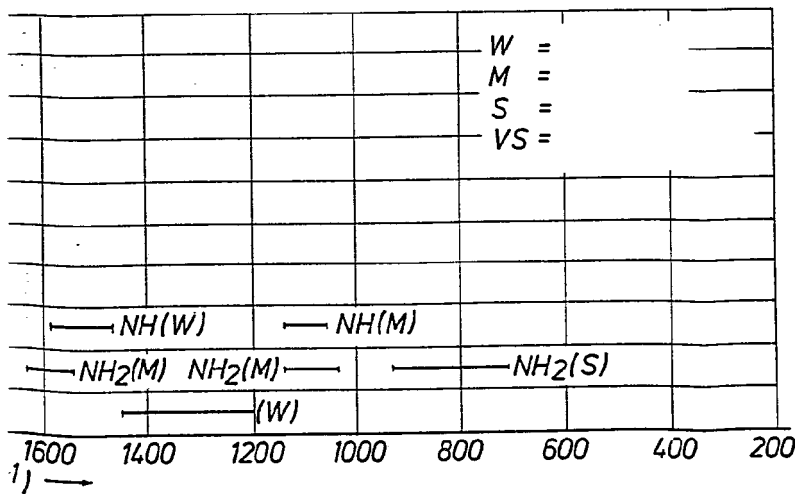


FIG. 2



Fernando de Elizburu  
 Per Poder.



FIG. 3

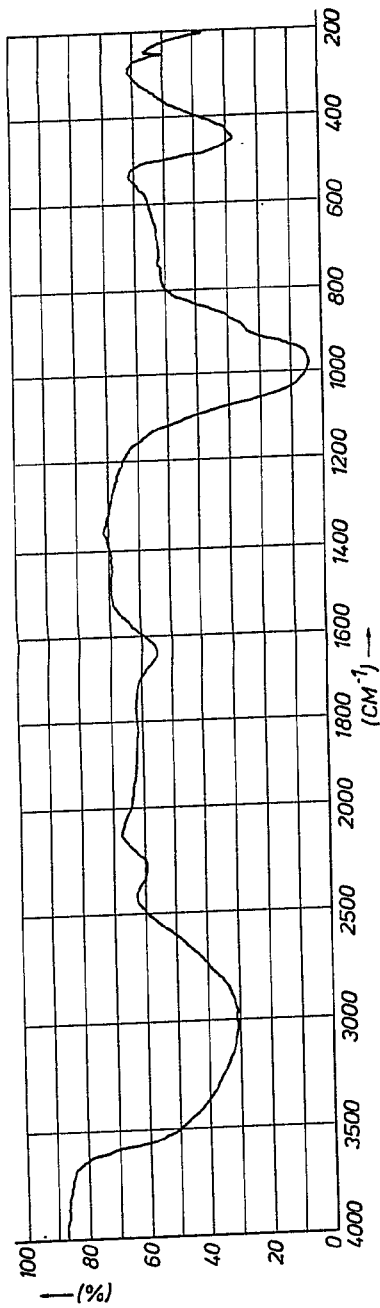


FIG. 4

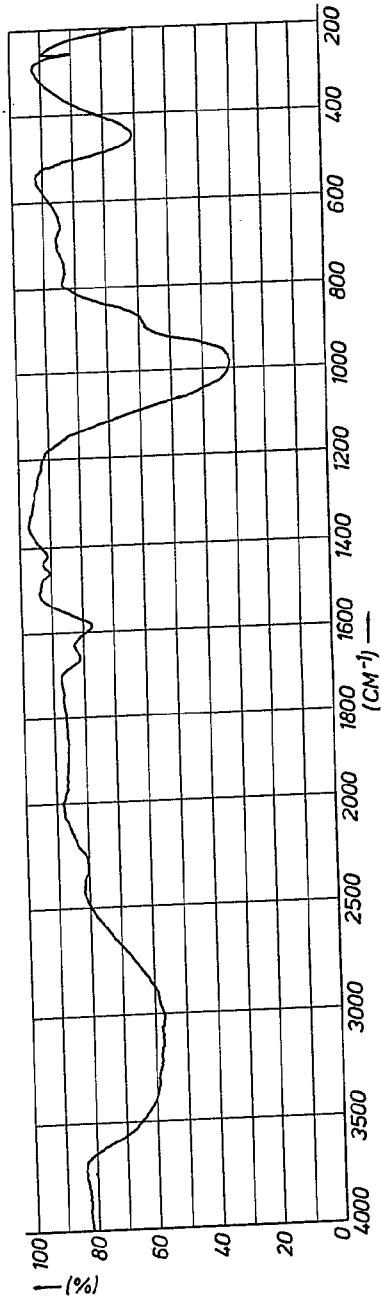
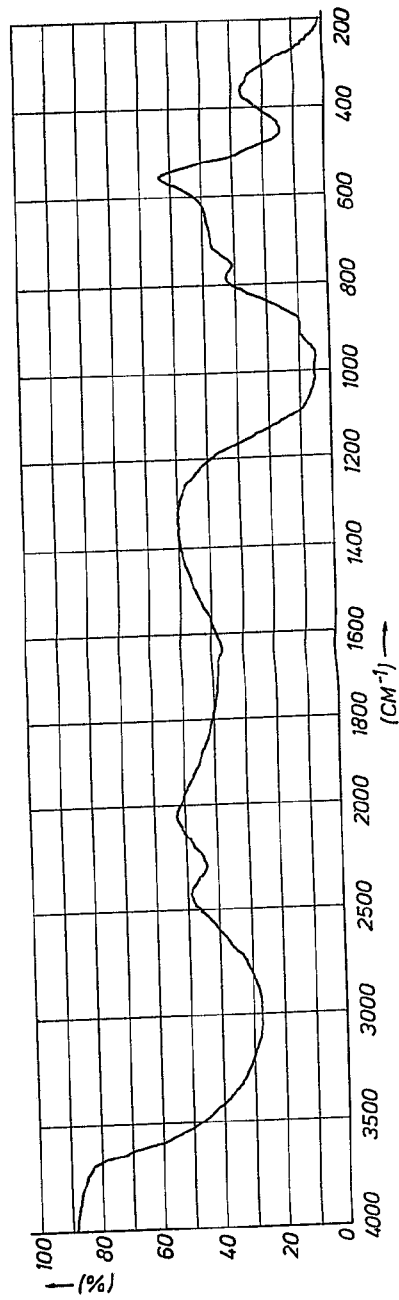


FIG. 5



Fernando Escobar  
Per. Poser.

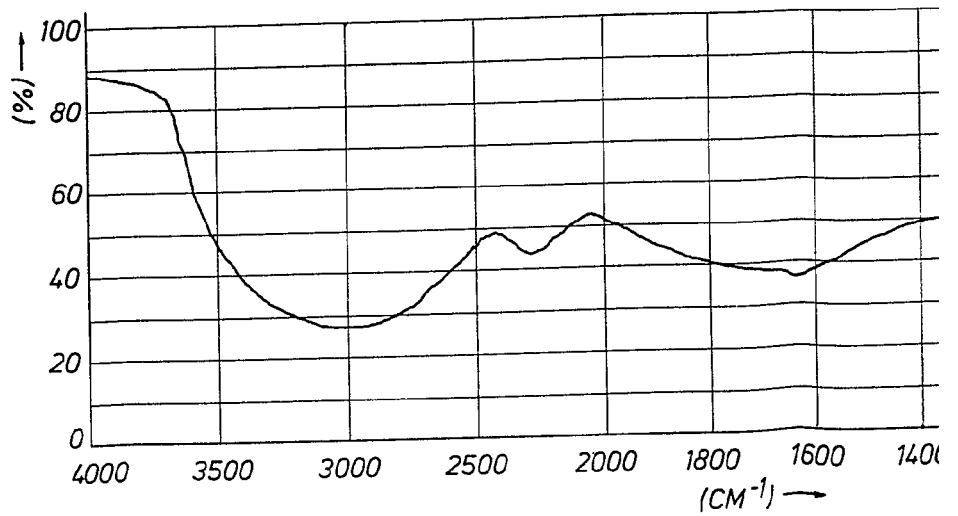
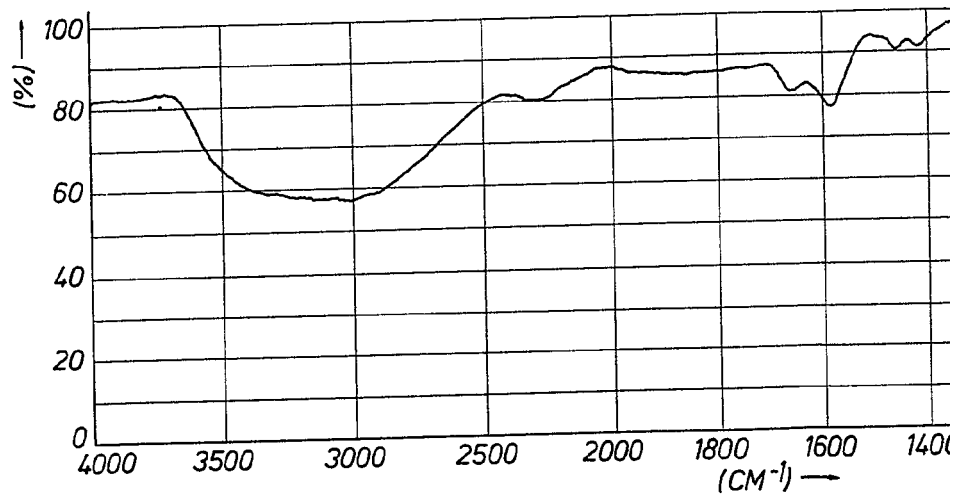
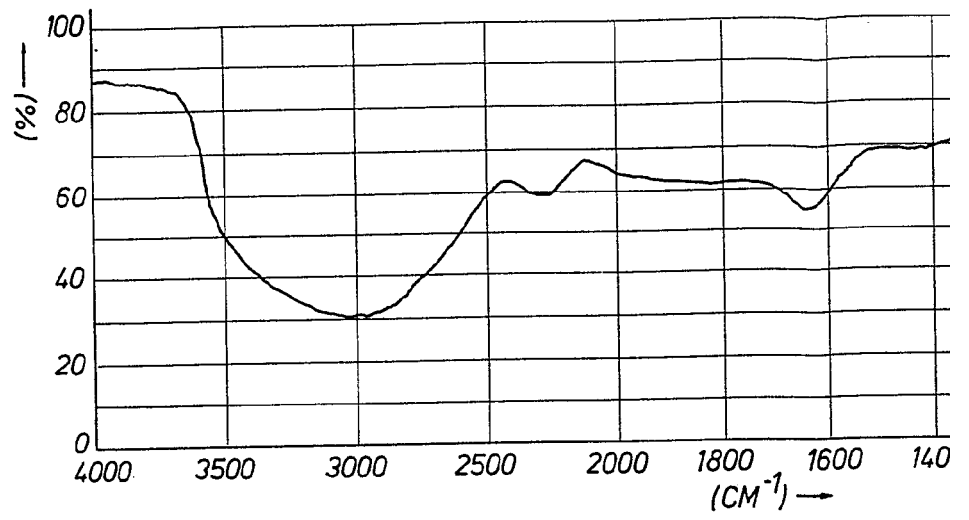




FIG. 3

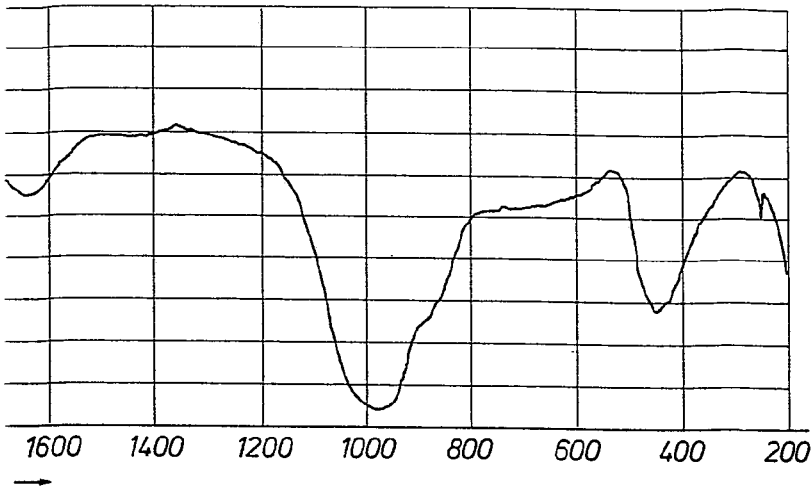


FIG. 4

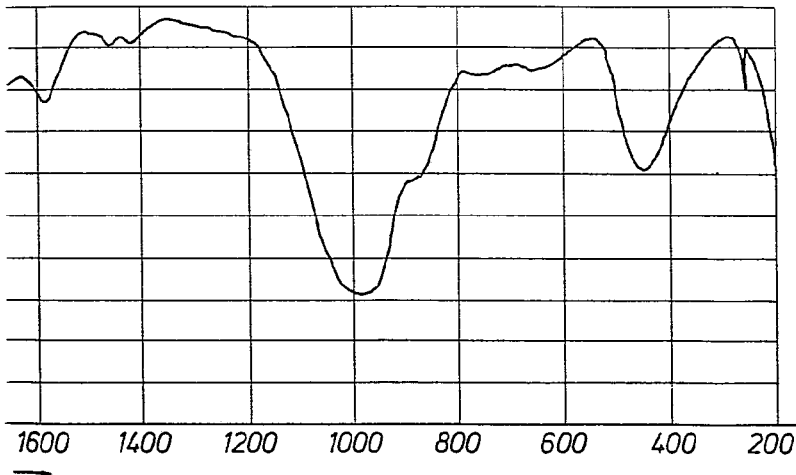
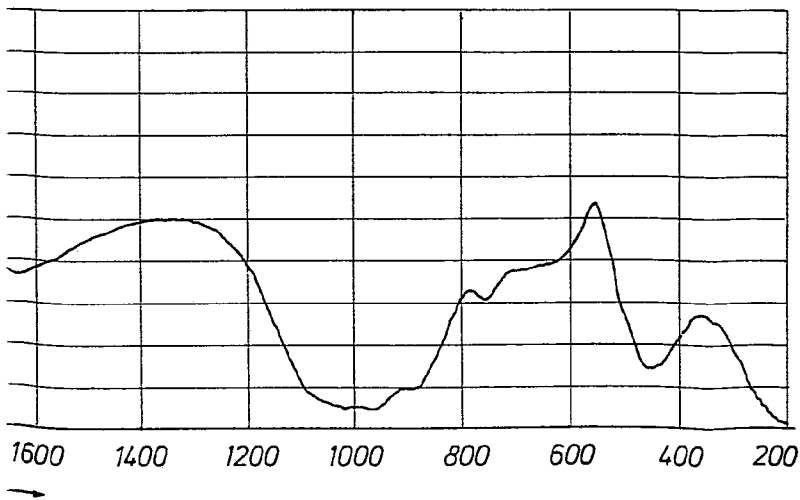


FIG. 5



Fernando E. Escobedo  
For Power



FIG. 6

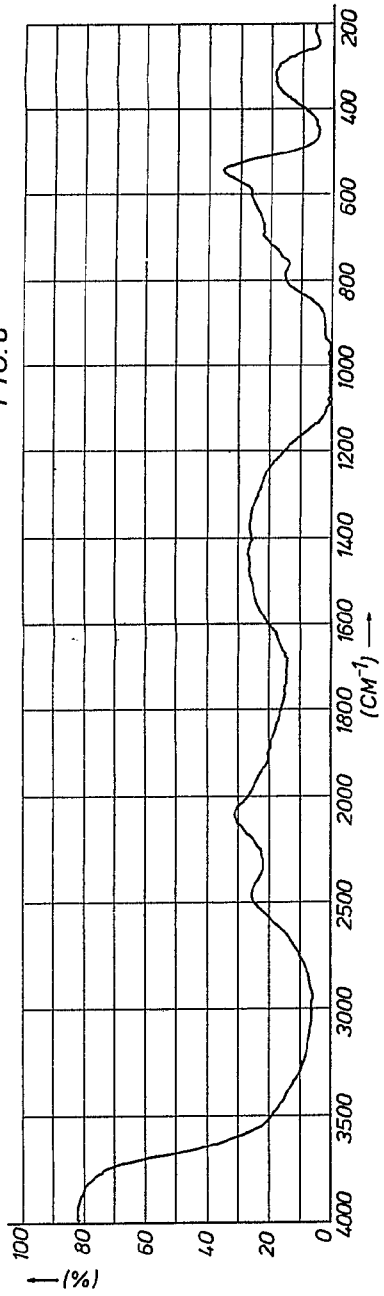


FIG. 7

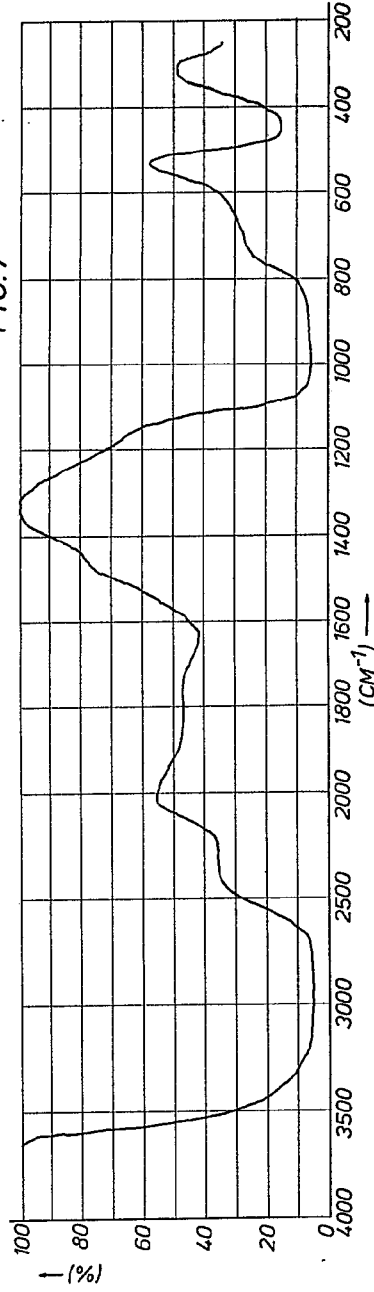
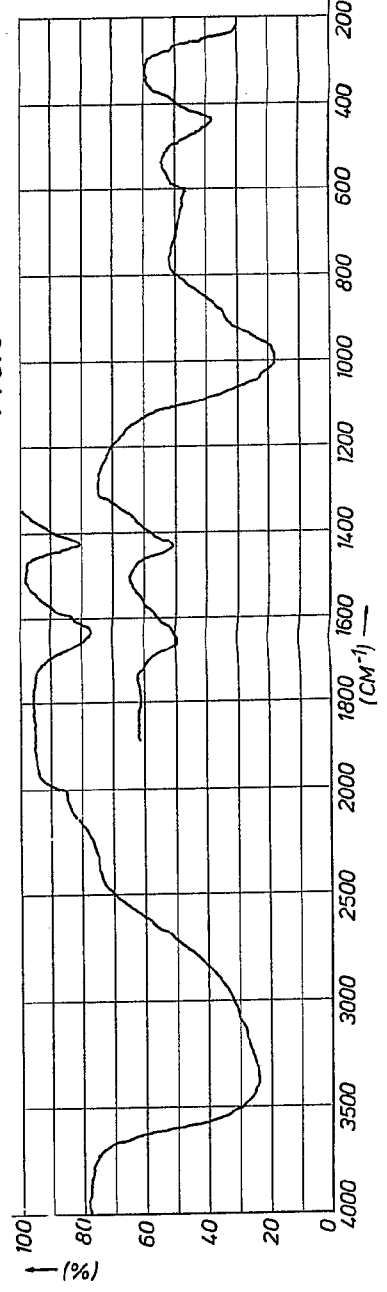


FIG. 8



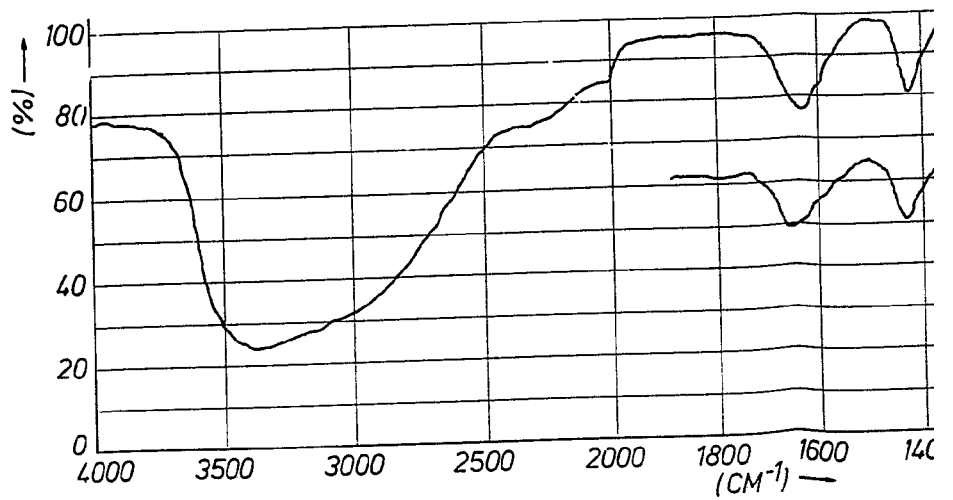
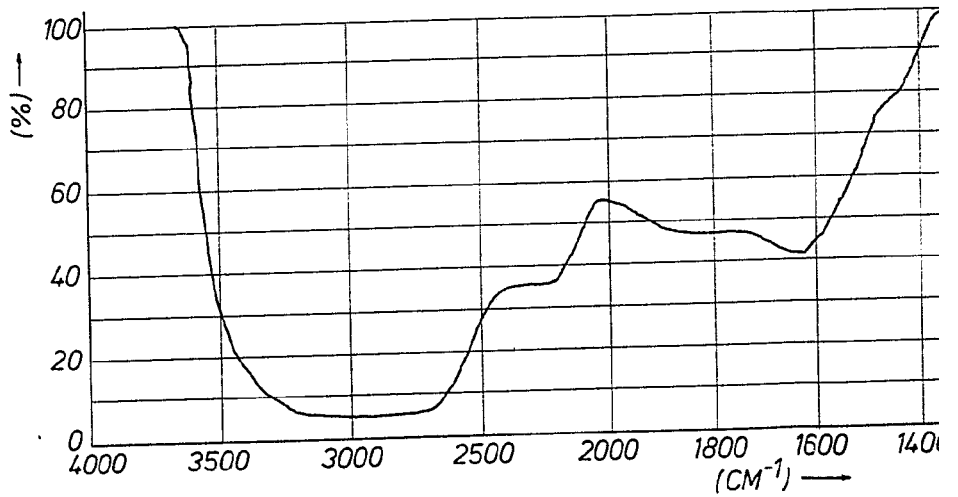
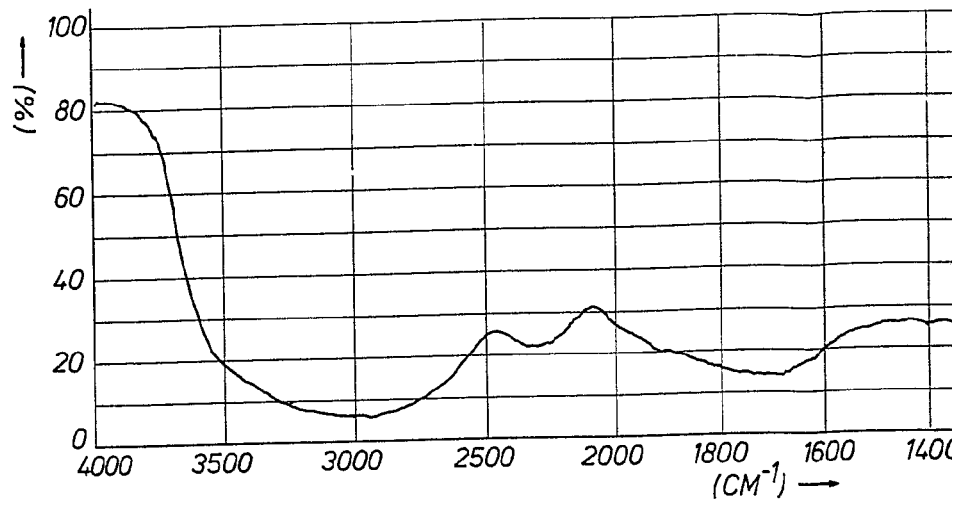




FIG. 6

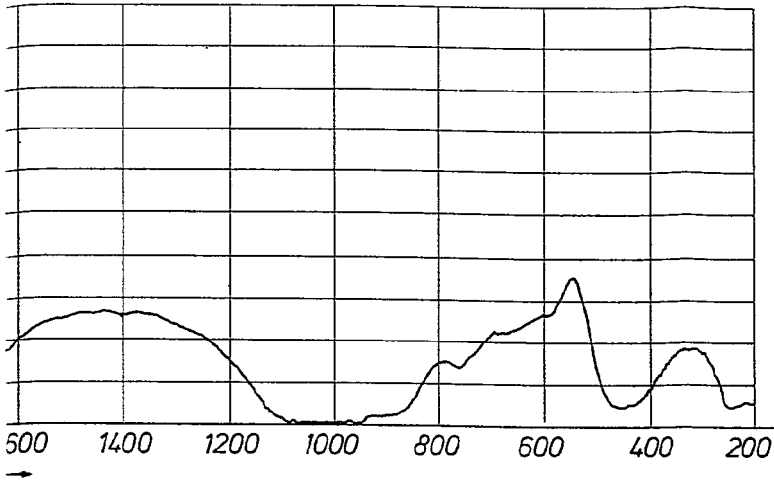


FIG. 7

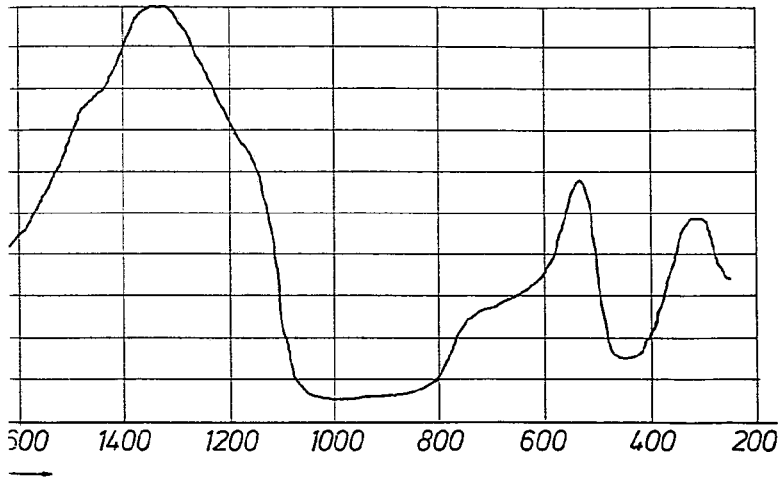
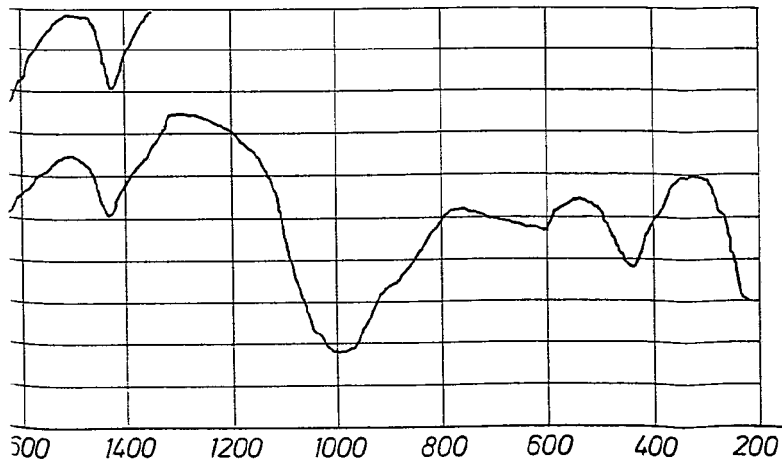


FIG. 8



Fernando de Elizaburo  
Per Foucault



42 FF

FIG. 9

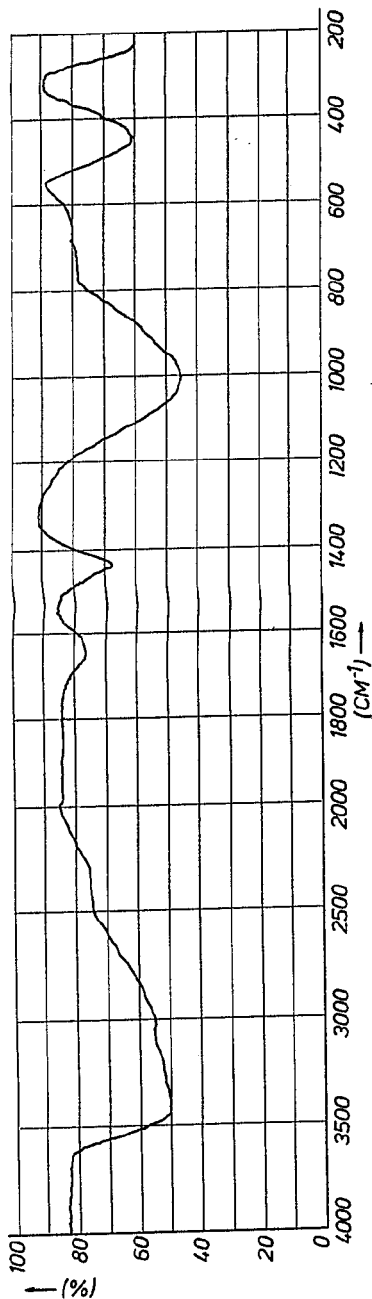


FIG. 10

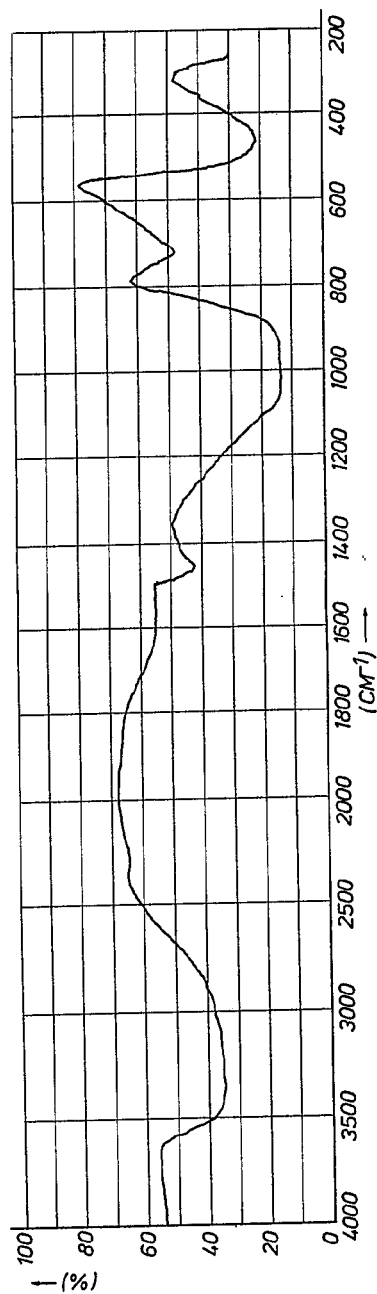
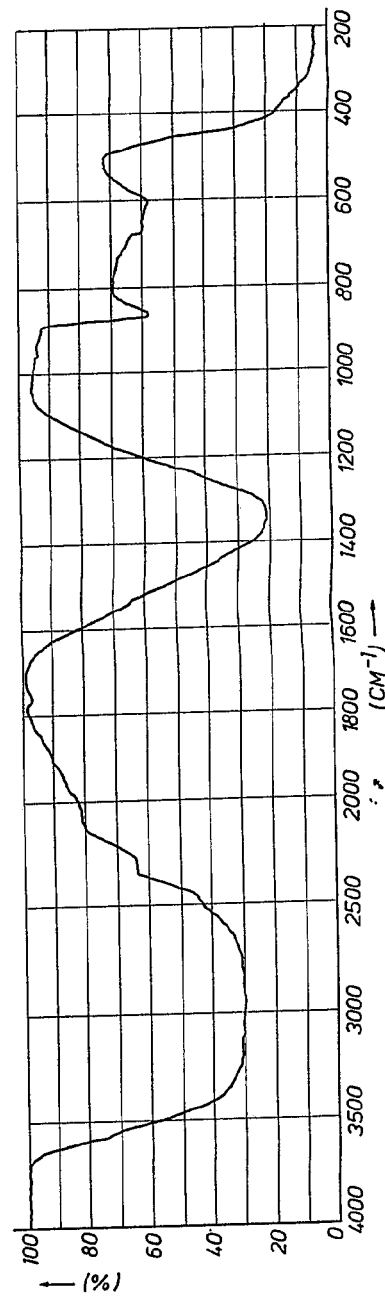


FIG. 11



Ferruccio G. Elzbiu  
Per Foder.

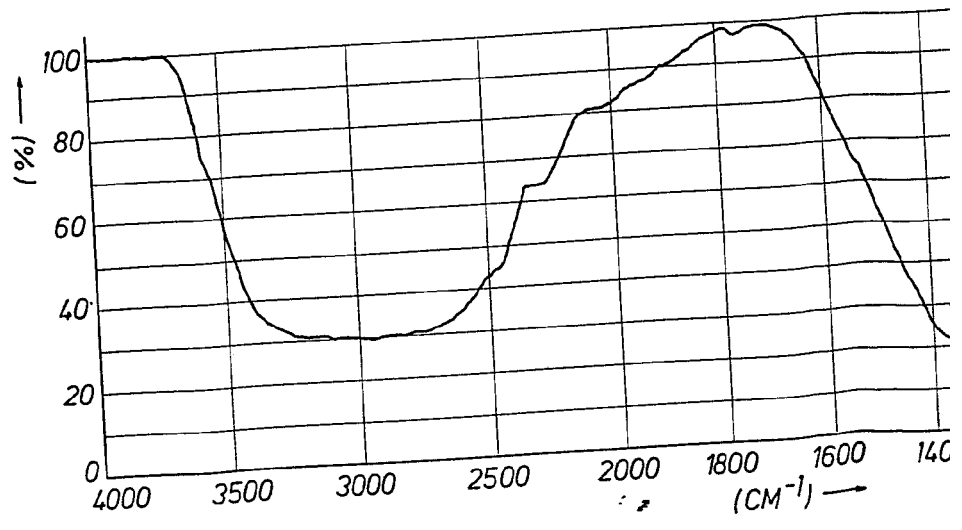
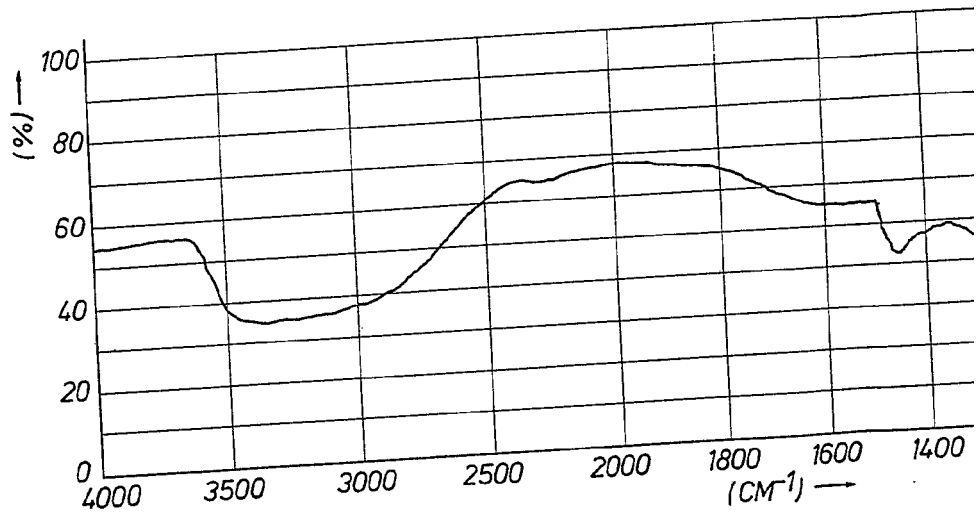
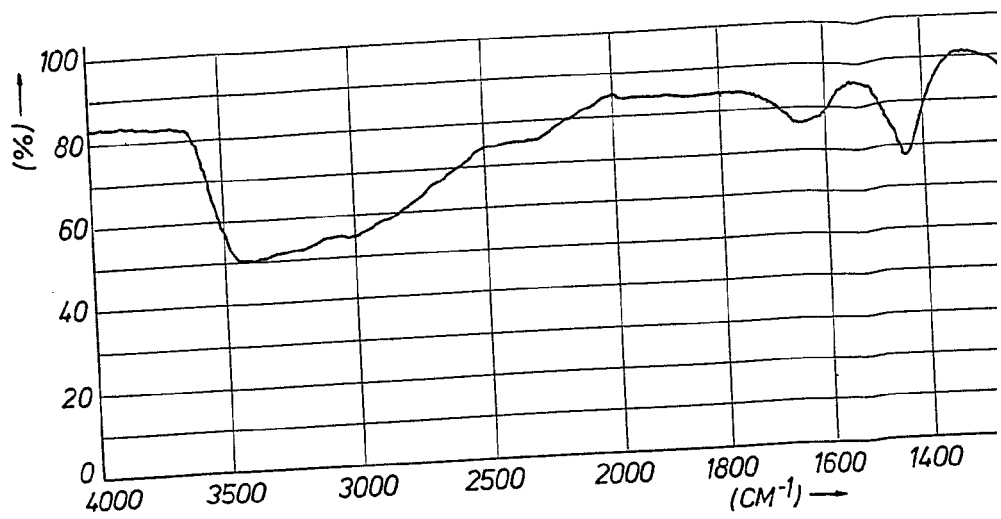




FIG.9

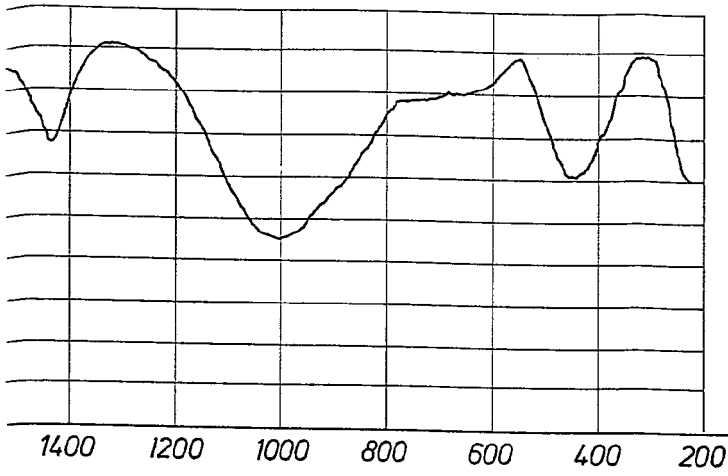


FIG.10

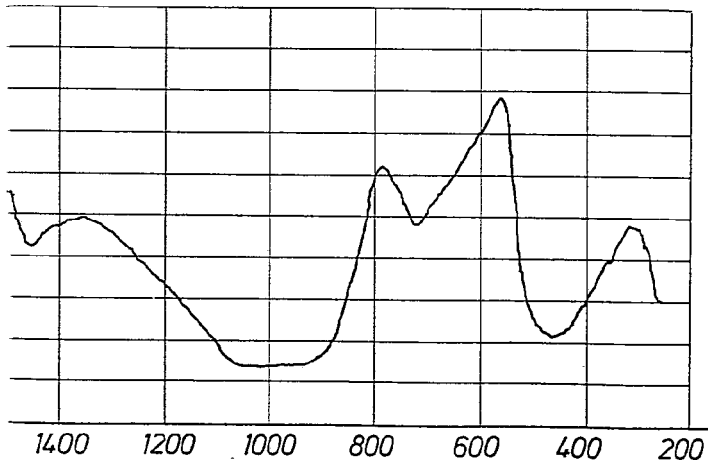
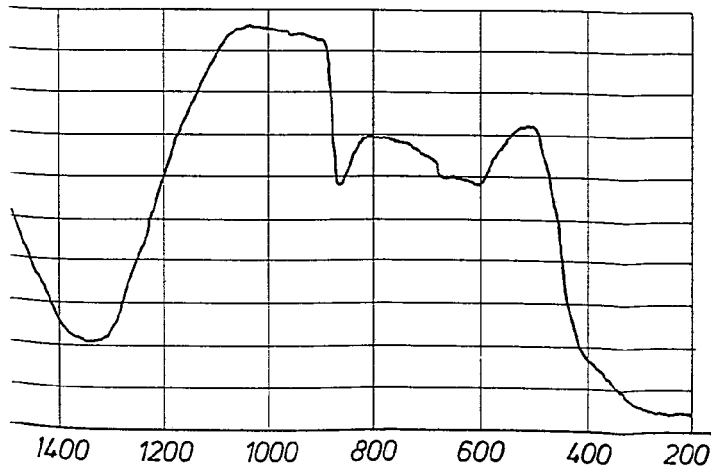


FIG.11



Fernando de Elrebur  
Por Facer



FIG.12

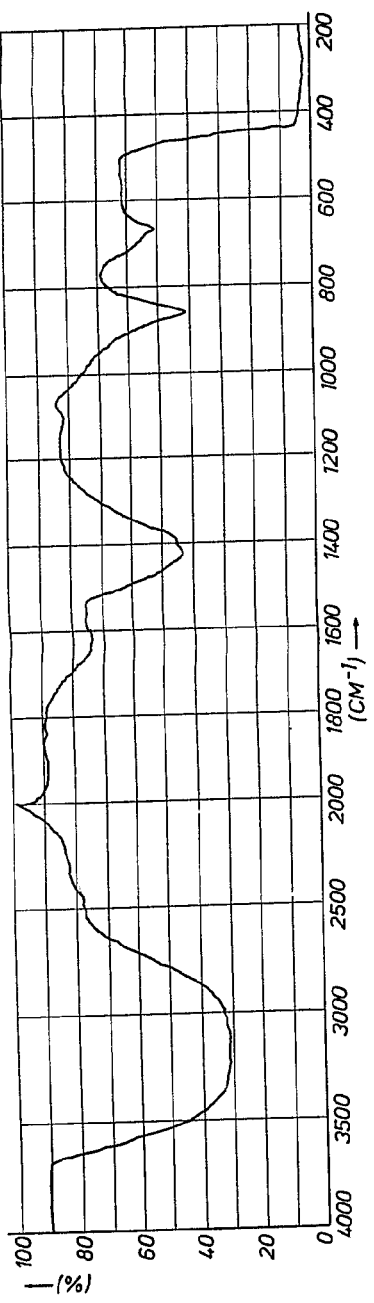


FIG.13

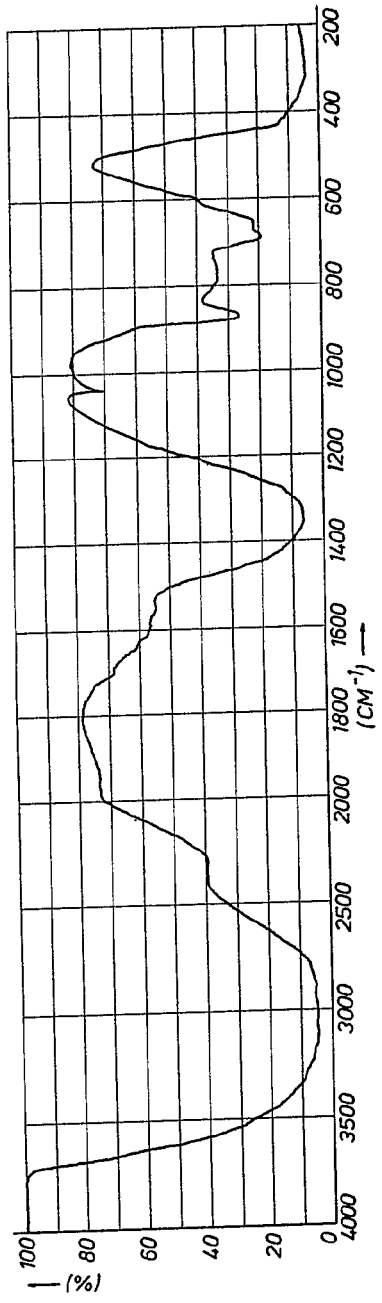
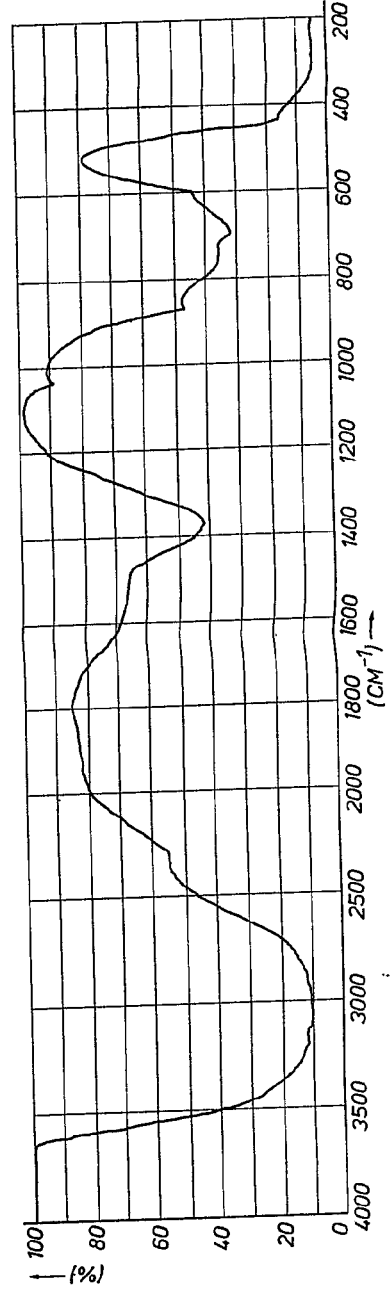
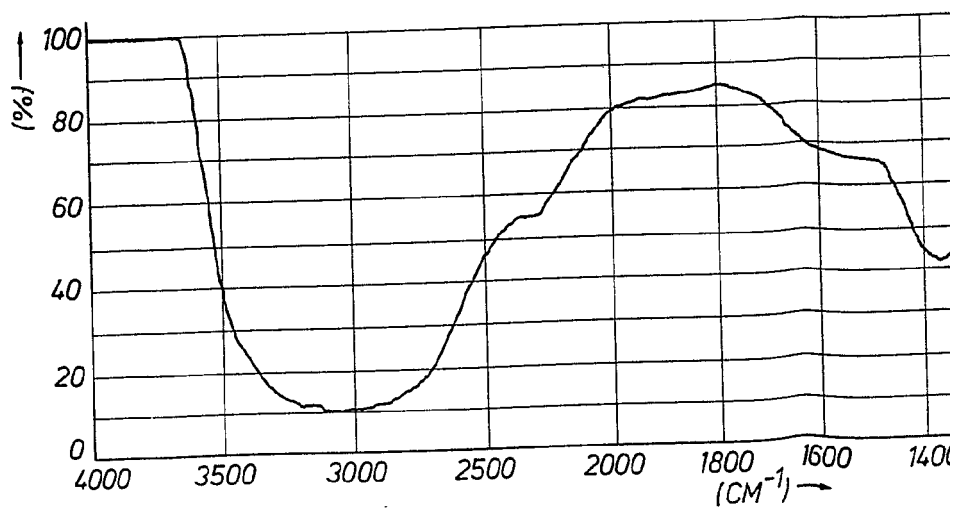
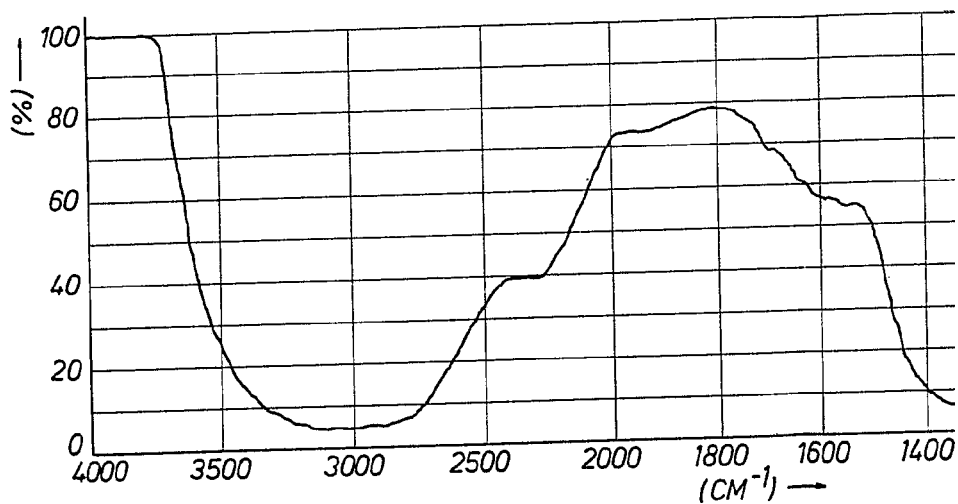
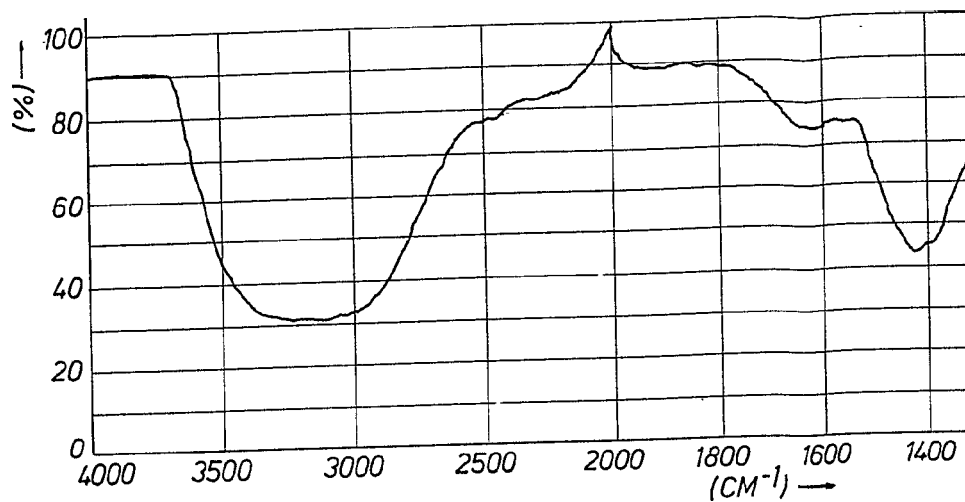


FIG.14



Fernando de Elzabard  
Per Rodry

13.1.14





12 FEB 1976

FIG.12

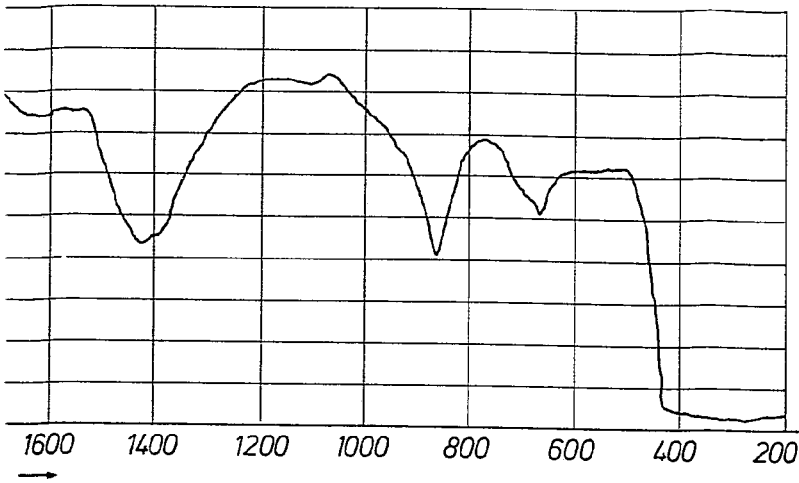


FIG.13

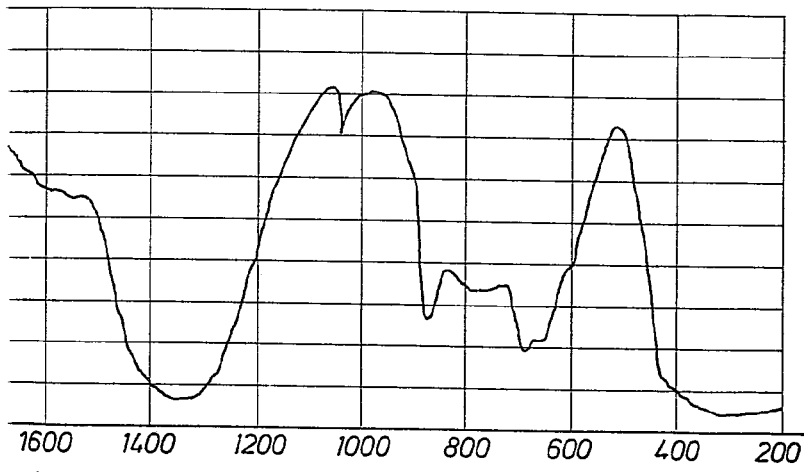
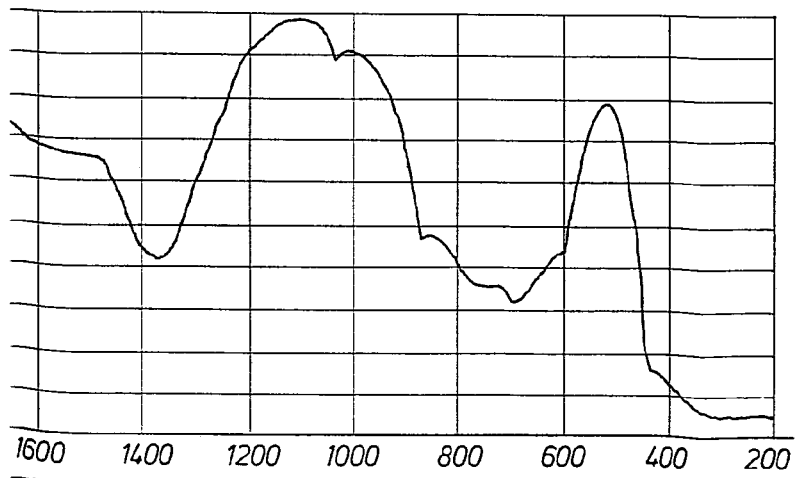


FIG.14



Francis de Elizabeth  
Per Boston



FIG. 15

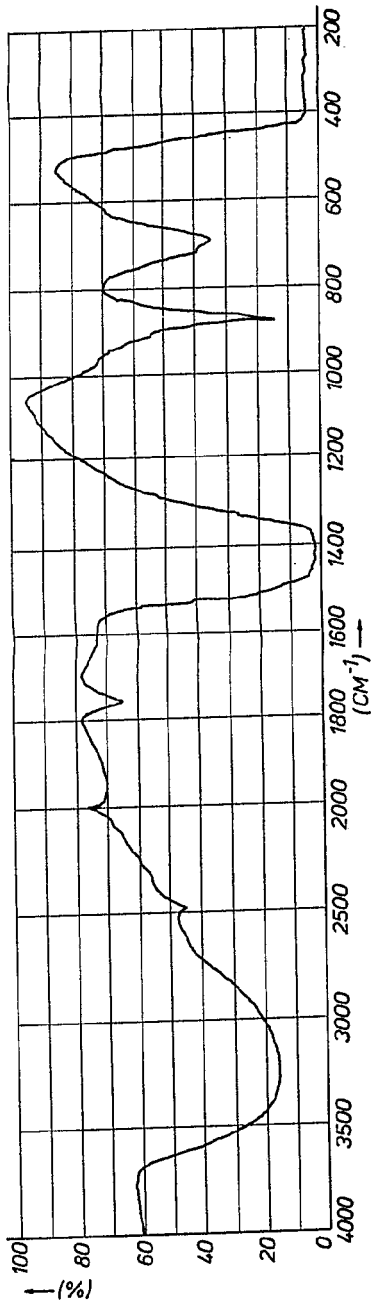


FIG. 16

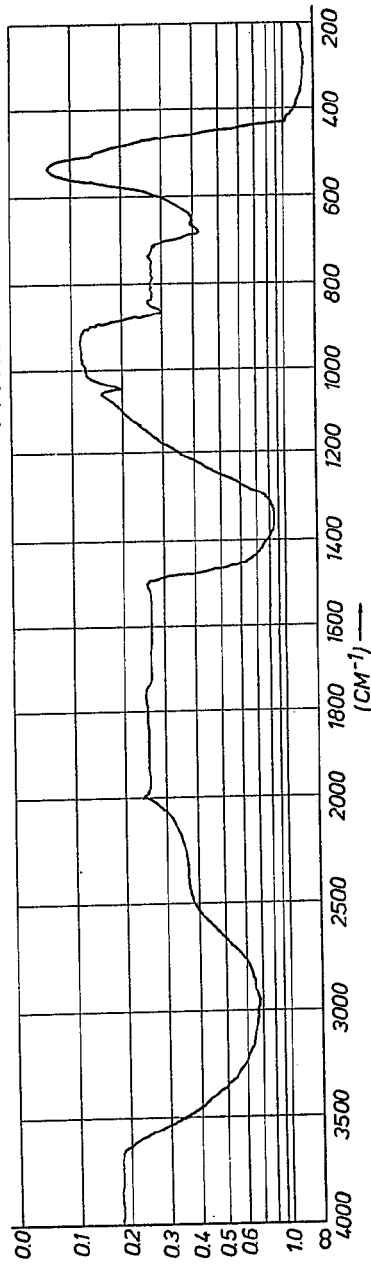
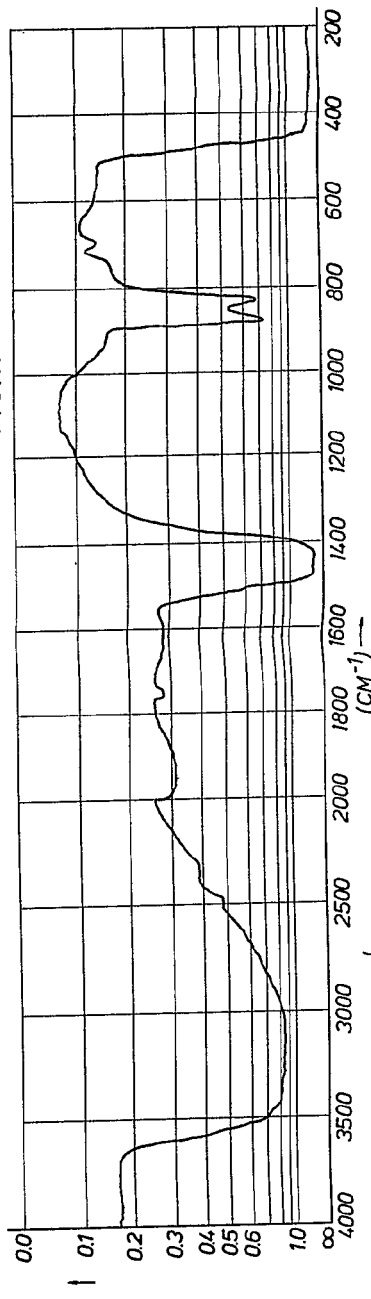
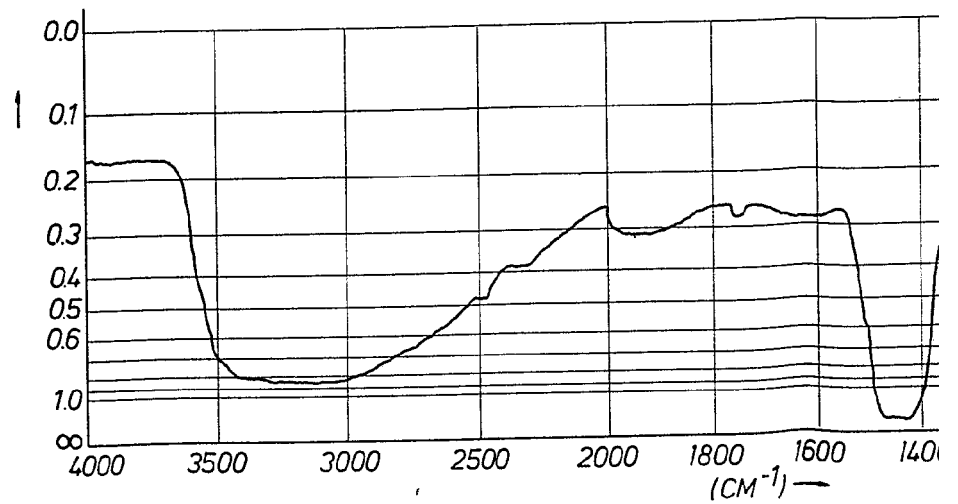
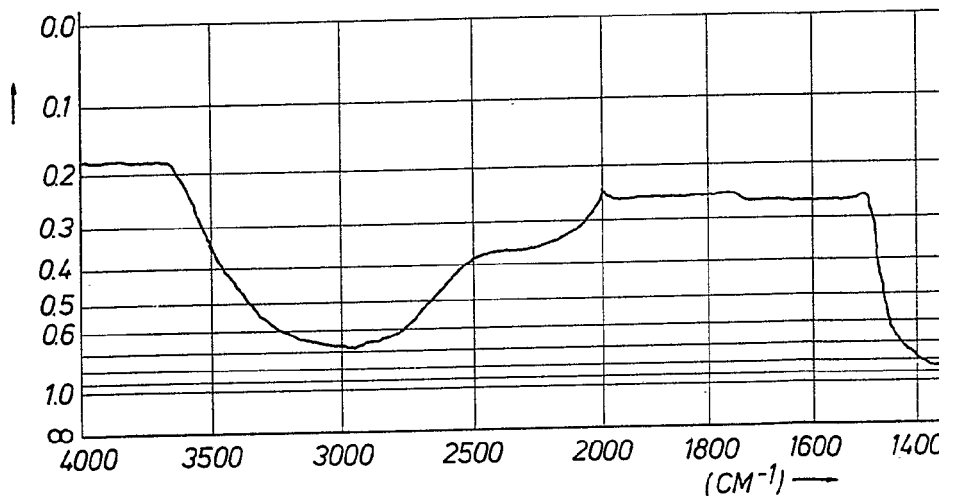
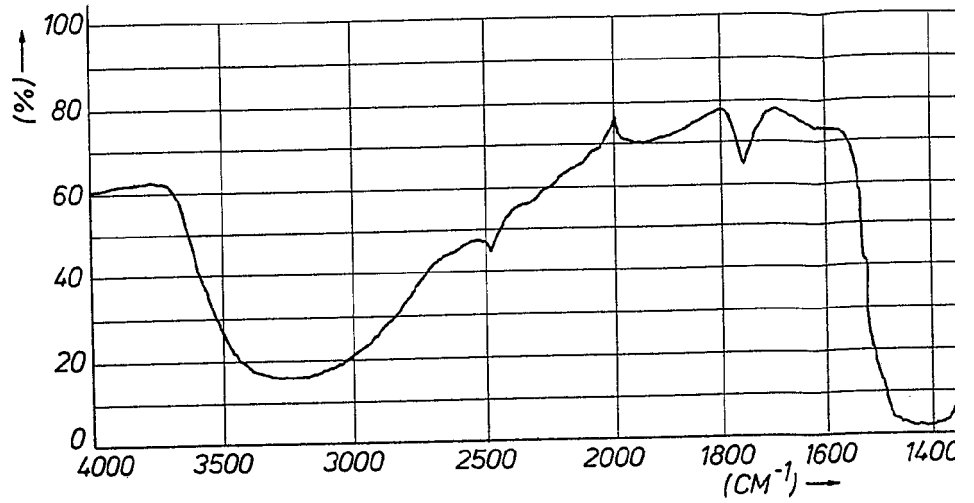


FIG. 17



Fernando de Elizaburu  
For Patent



10 3 8 175  
12 FEB 1977  
1122 000

FIG.15

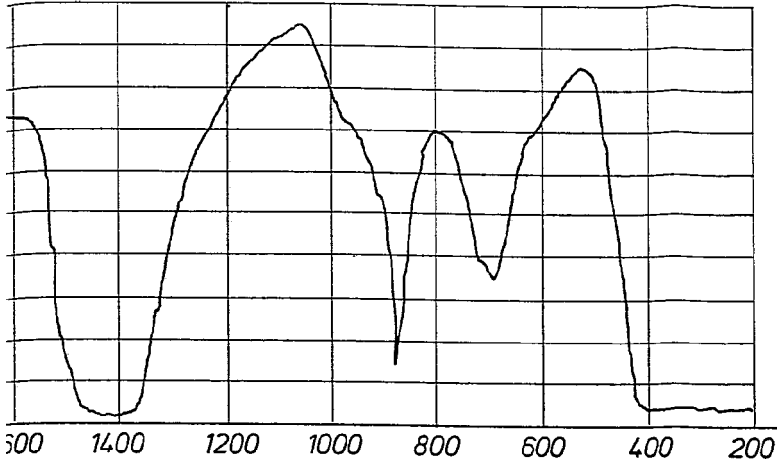


FIG.16

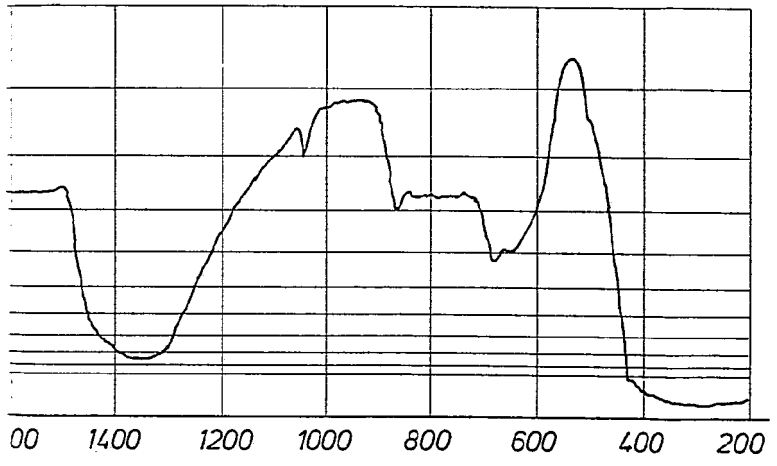
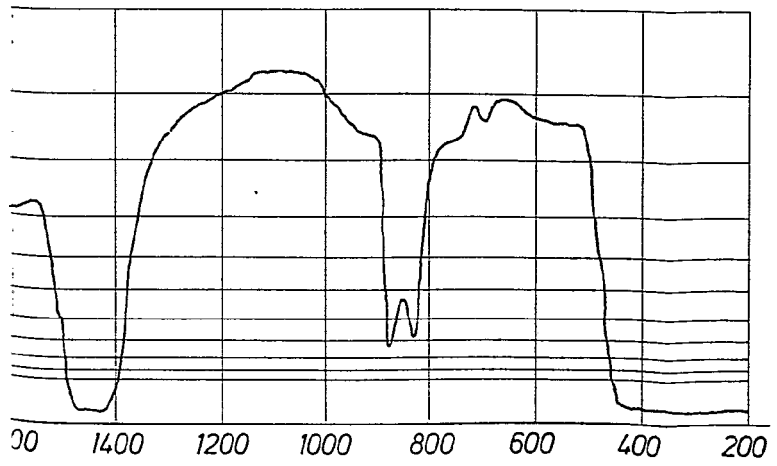


FIG.17



Ferry Co. Elizabethtown  
RWB



FIG. 18

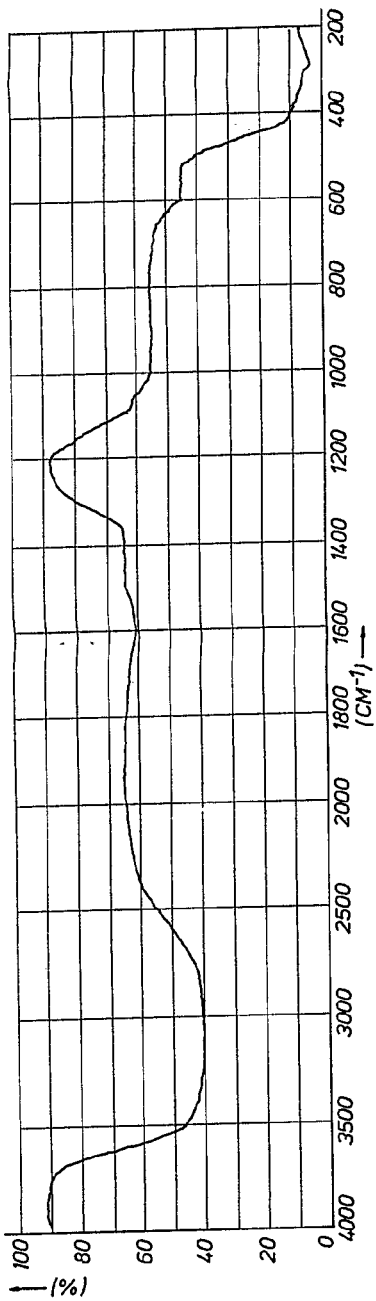


FIG. 19

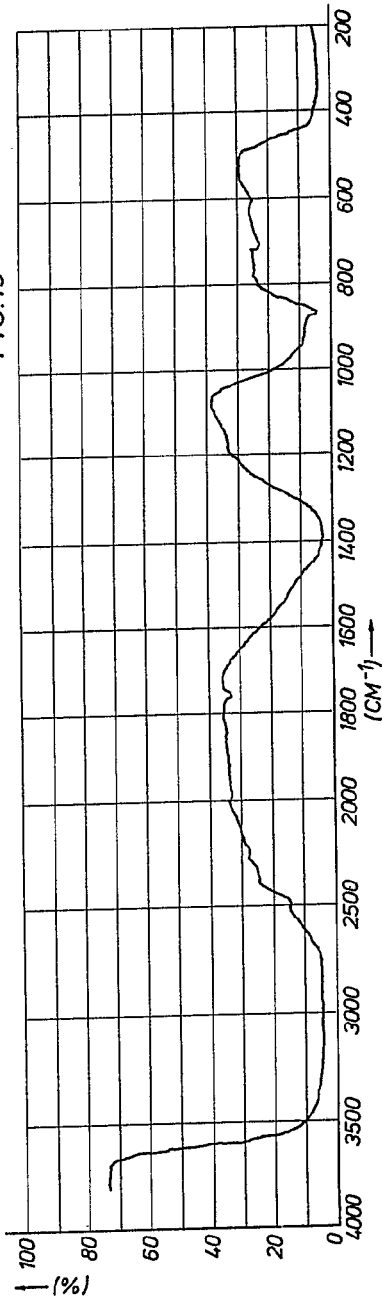
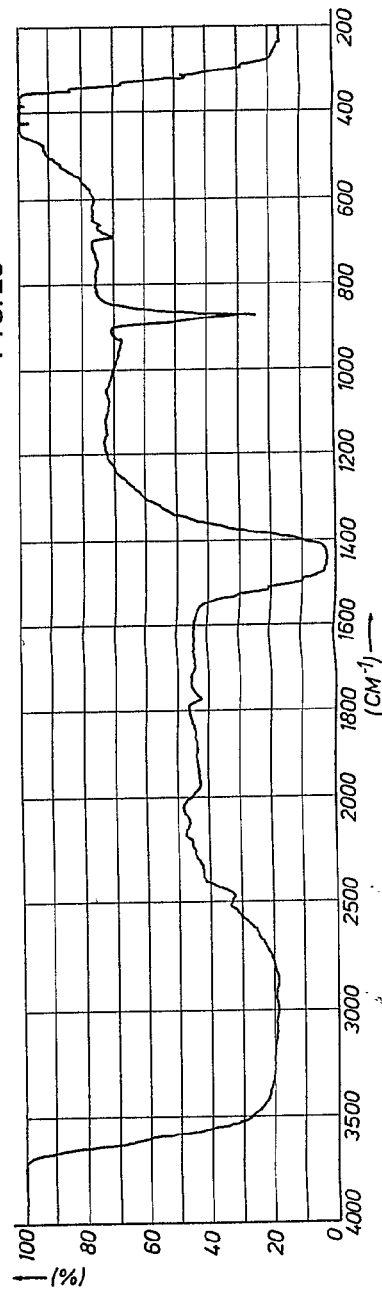
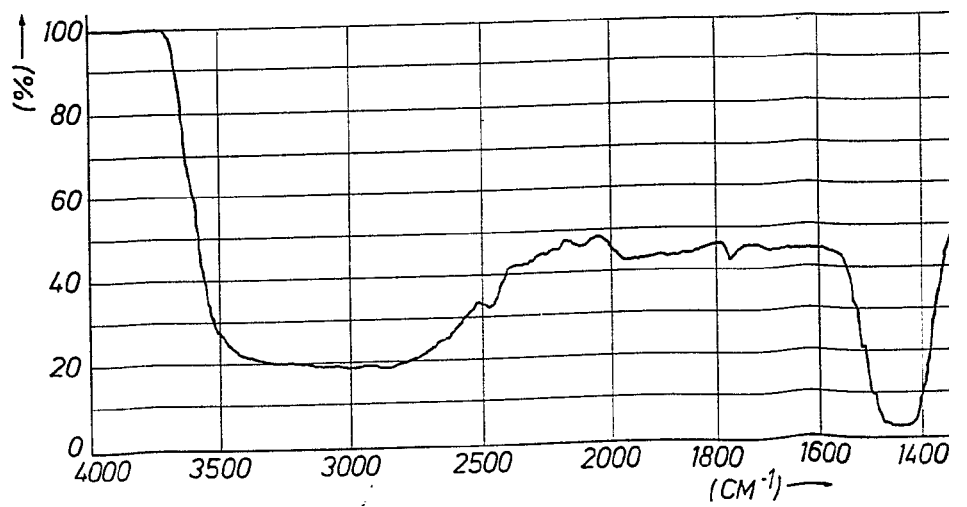
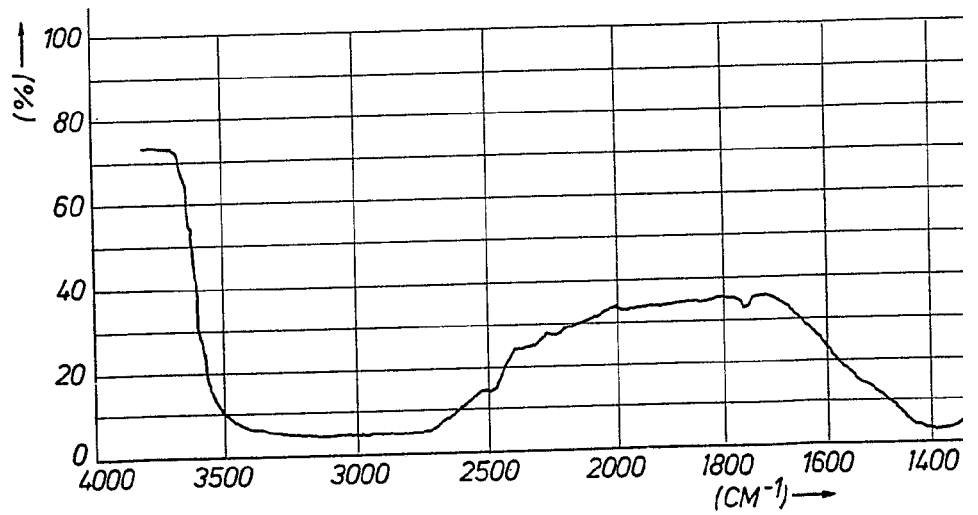
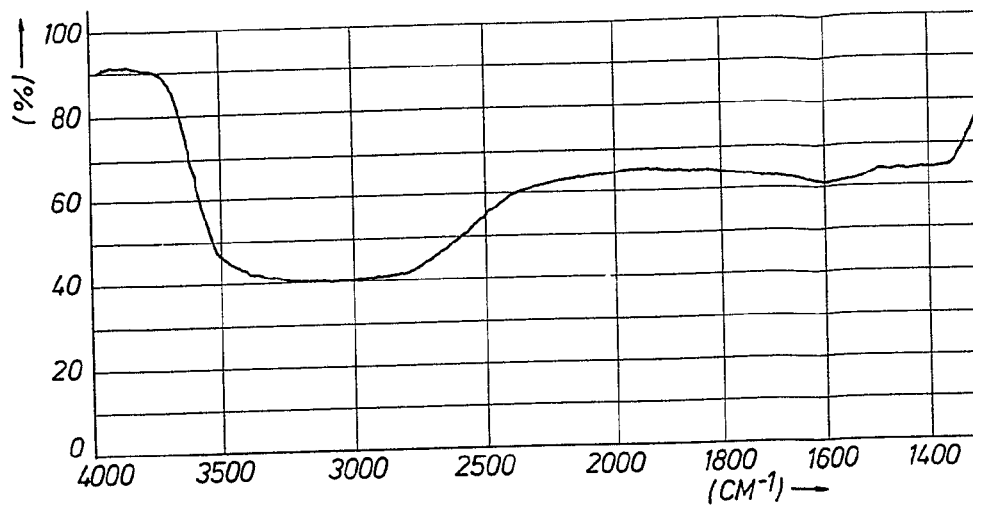


FIG. 20



Ferruccio De Elizabete  
Per Ferruccio De Elizabete



P61871  
1978



FIG. 18

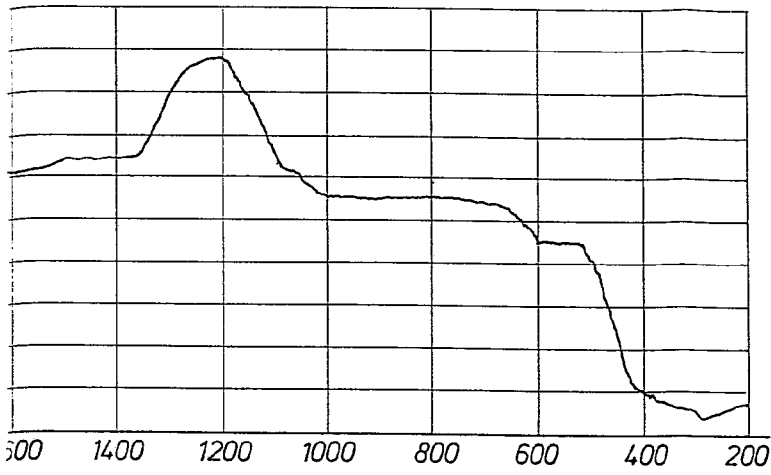


FIG. 19

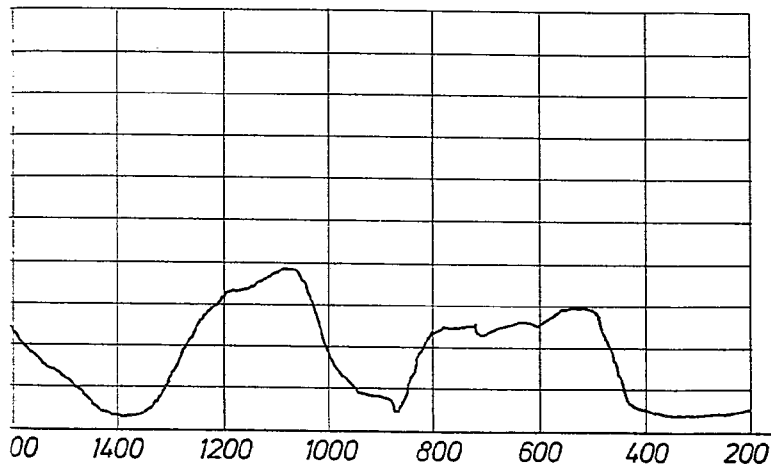
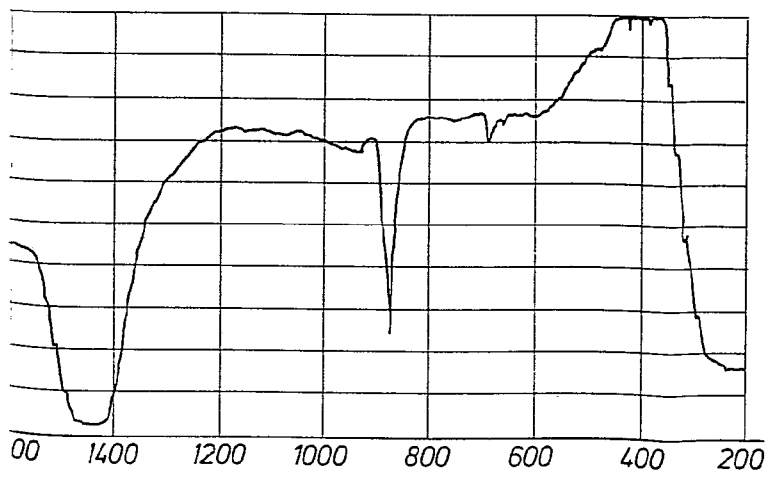


FIG. 20



Fernando de Elizaburu

For studies



FIG. 21

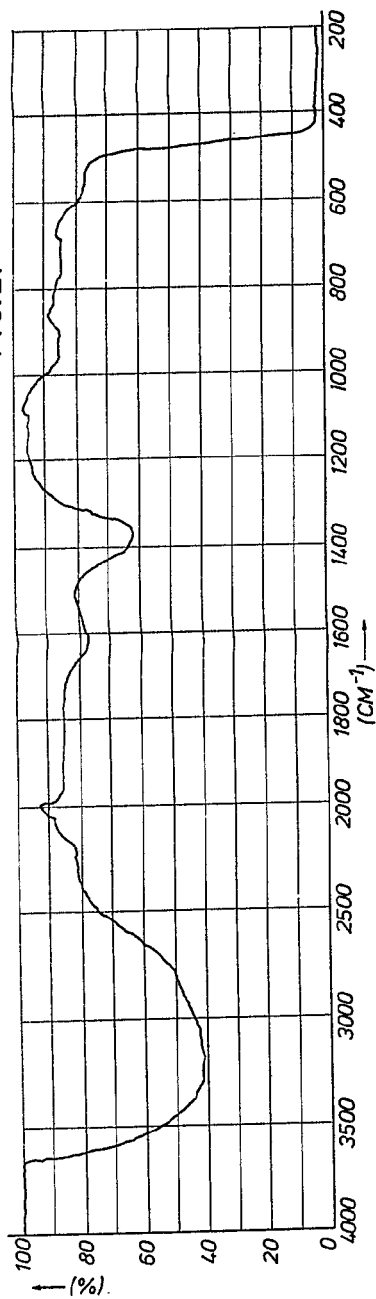


FIG. 22

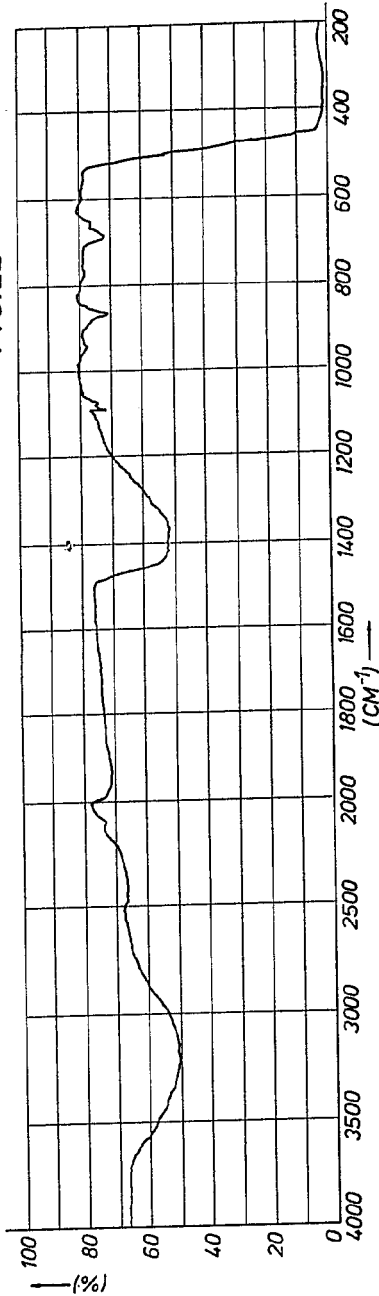
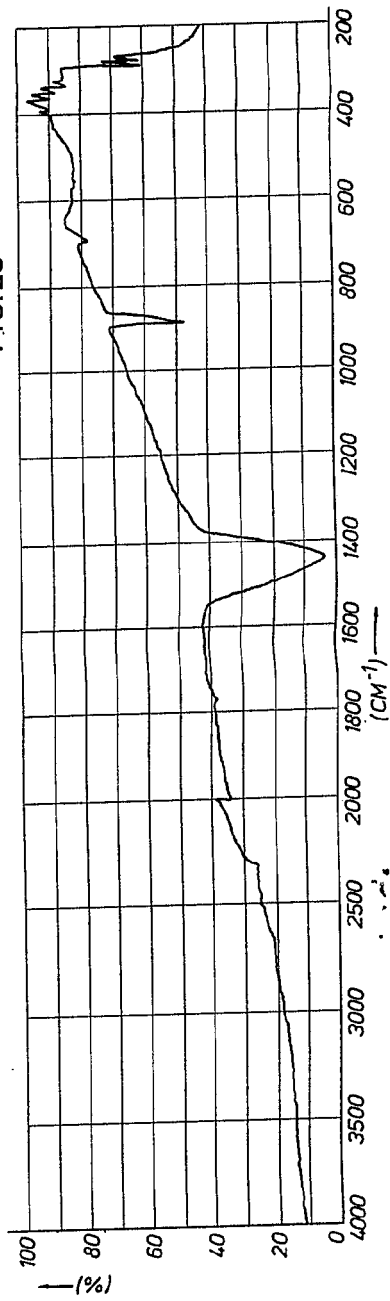


FIG. 23



Fernando A. Escobedo  
Per Fedatario

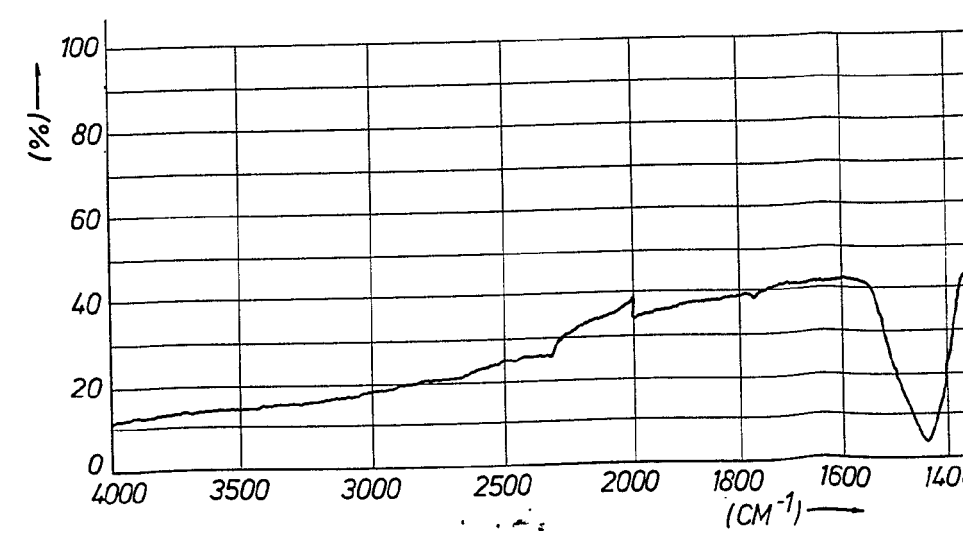
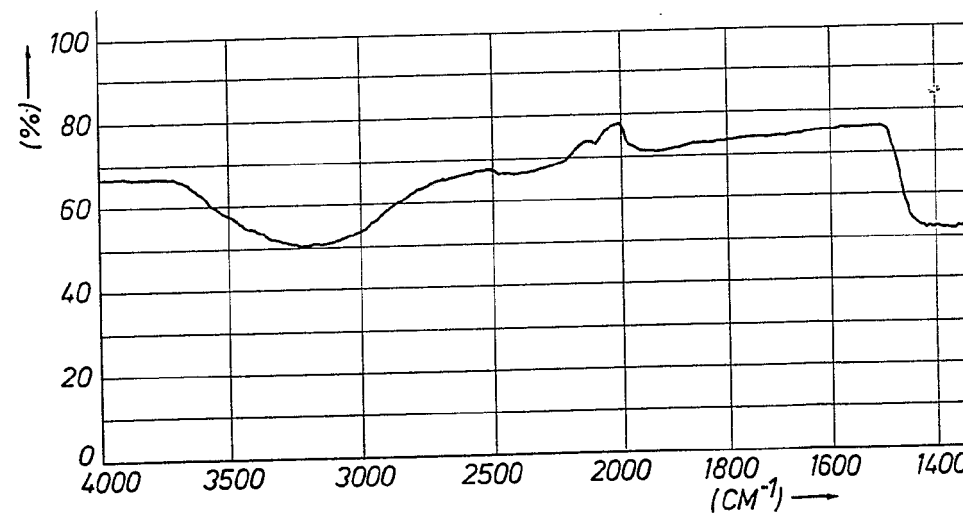
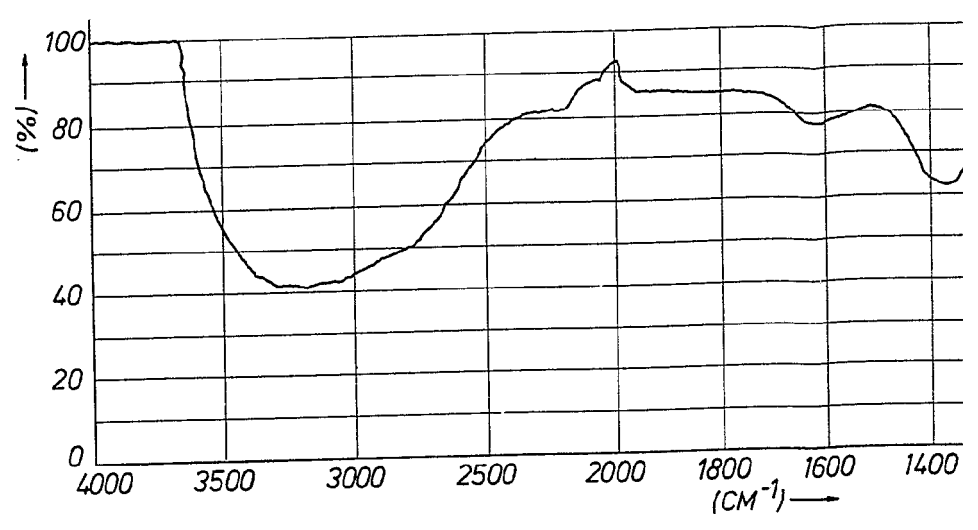




FIG. 21

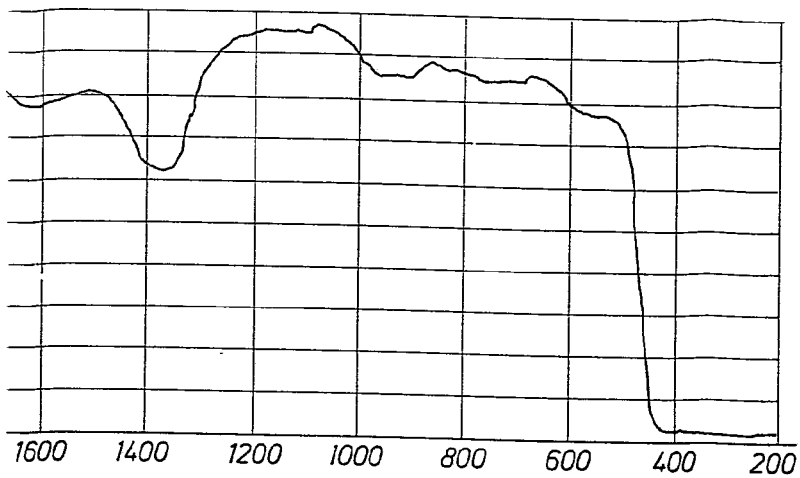


FIG. 22

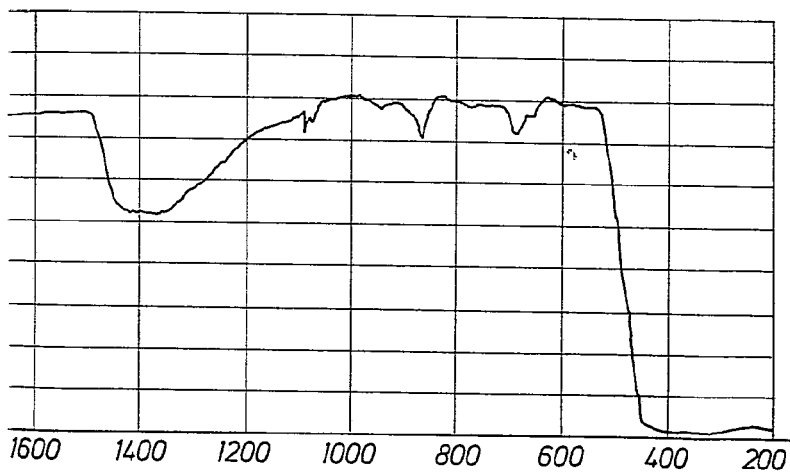
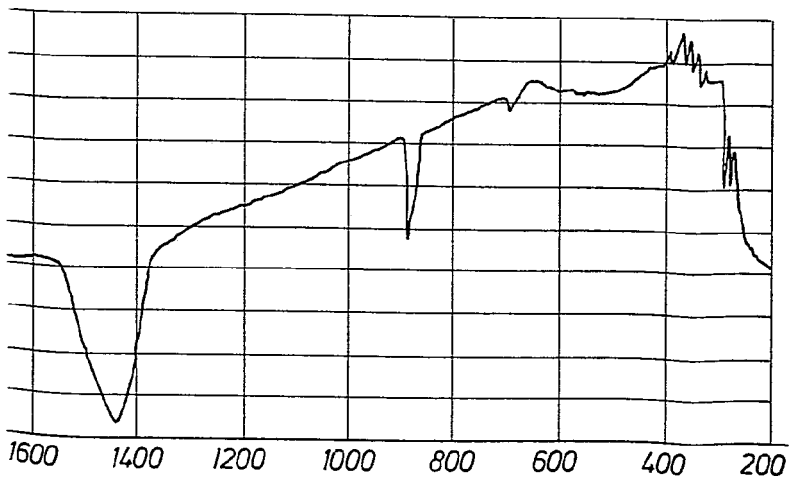


FIG. 23



Fernando L. Escobar  
Per Fines



FIG. 24

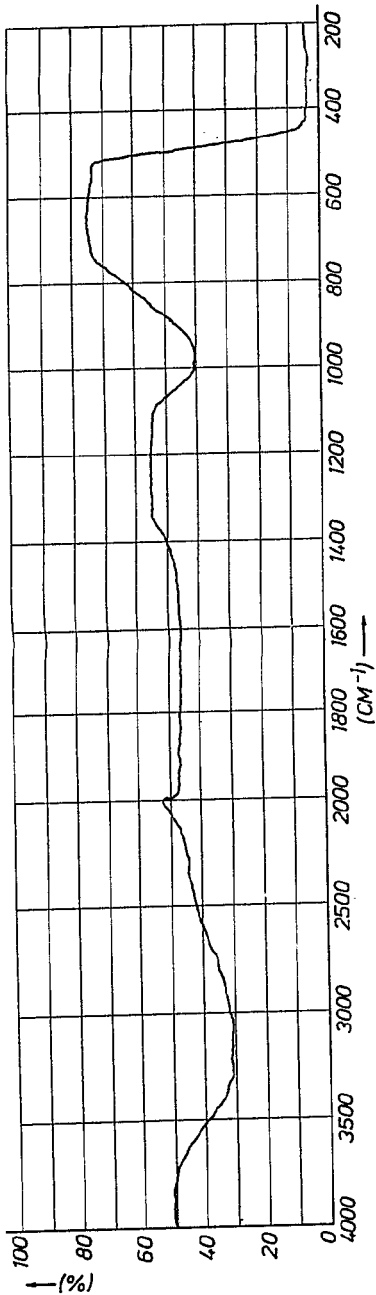
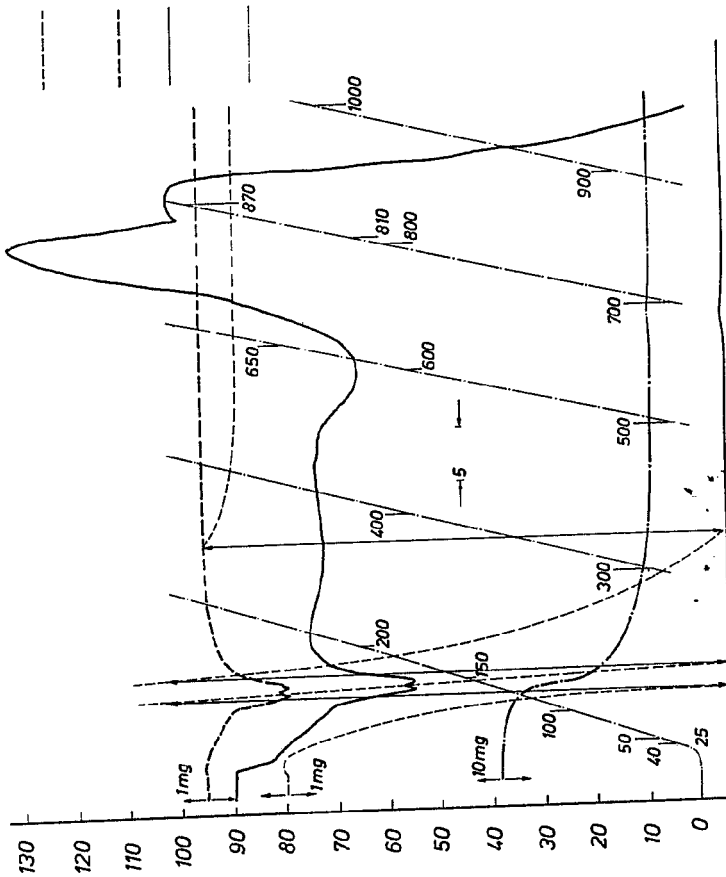
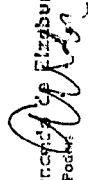


FIG. 26



  
 Ferruccio P. Elizaburre  
 Per Focher

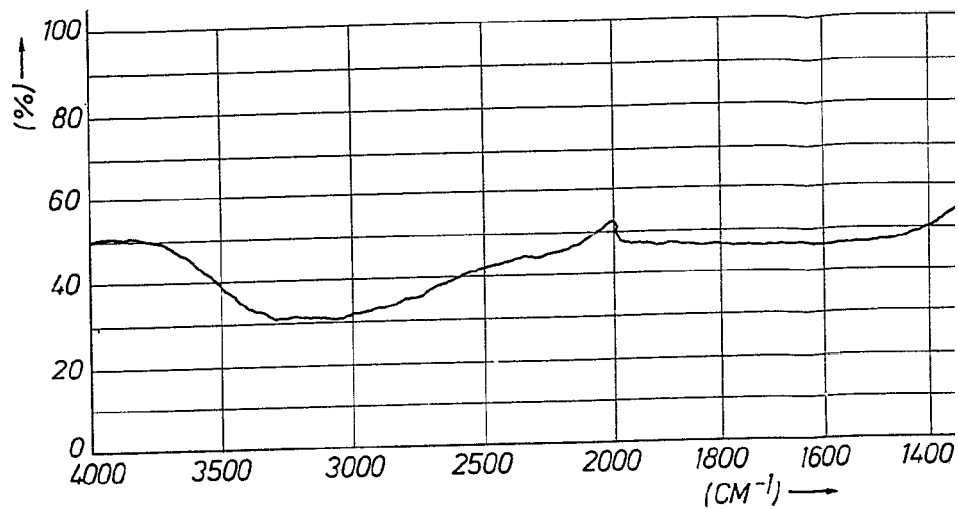
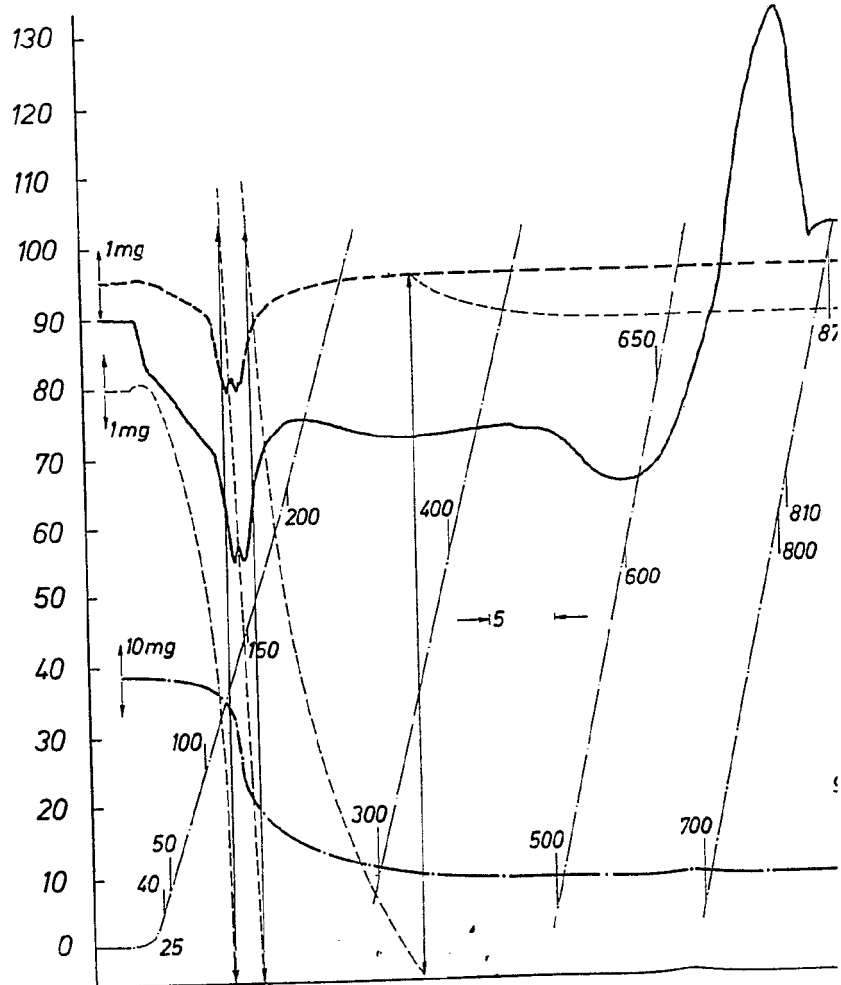


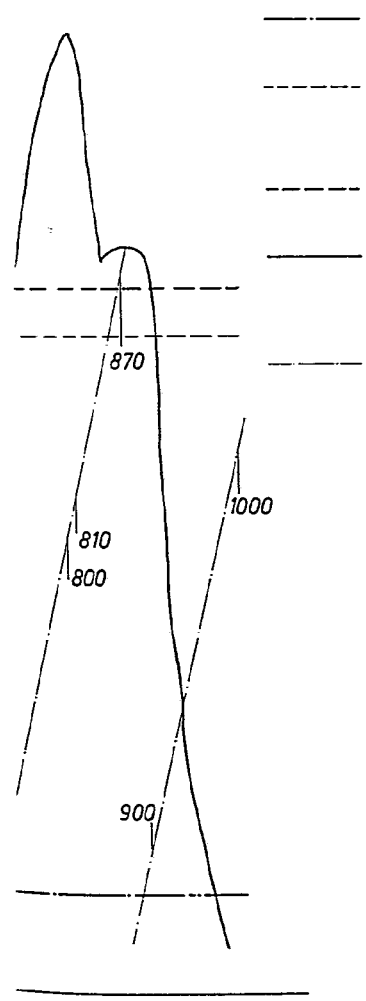
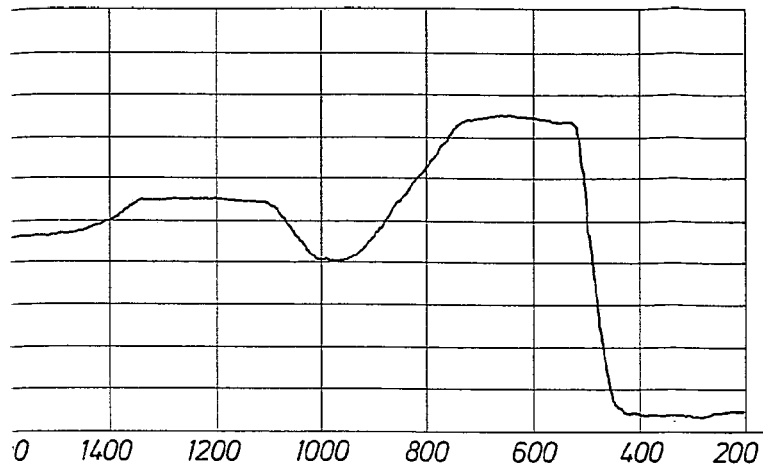
FIG. 26



10 10 40



FIG. 24



Filed by *A. J. Elzburn*  
Patent Office

FIG. 25

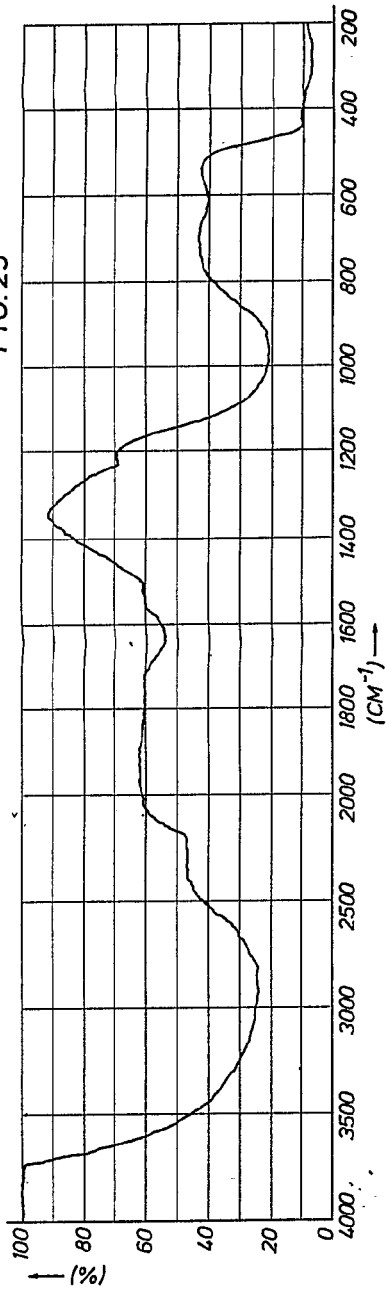
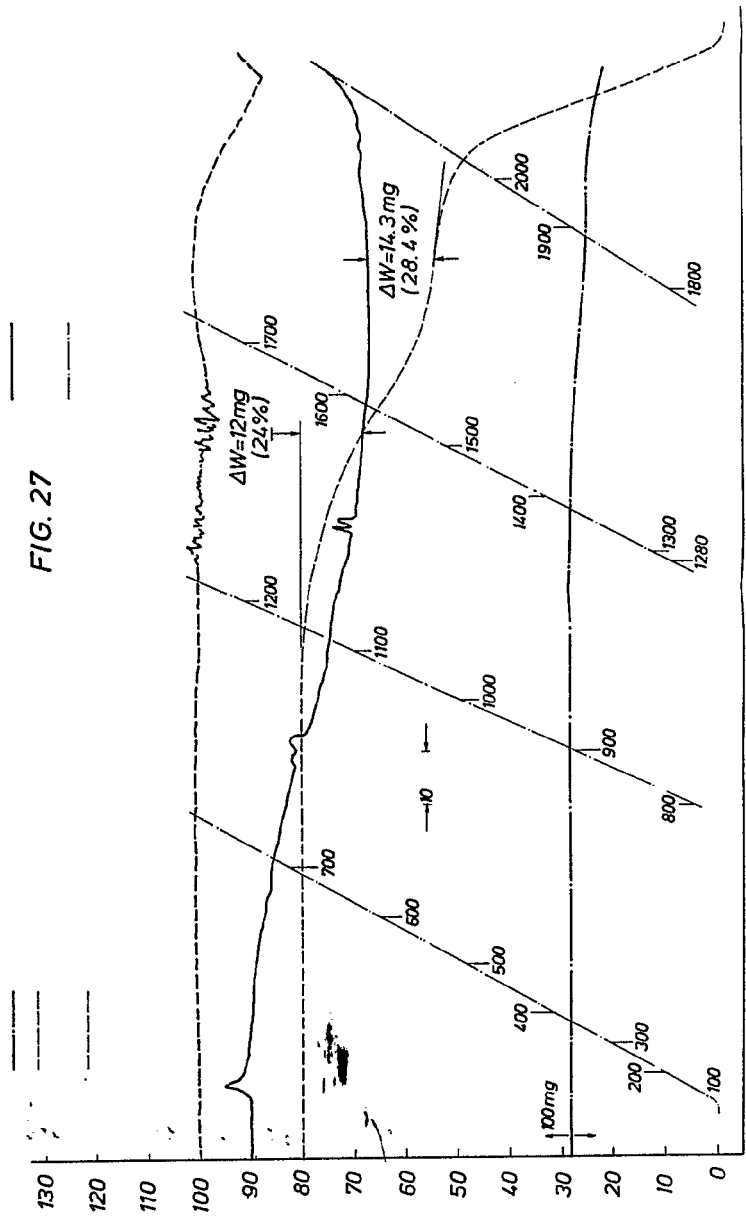



FIG. 27



  
 GEORGE G. MARRIL  
 Per. Files:

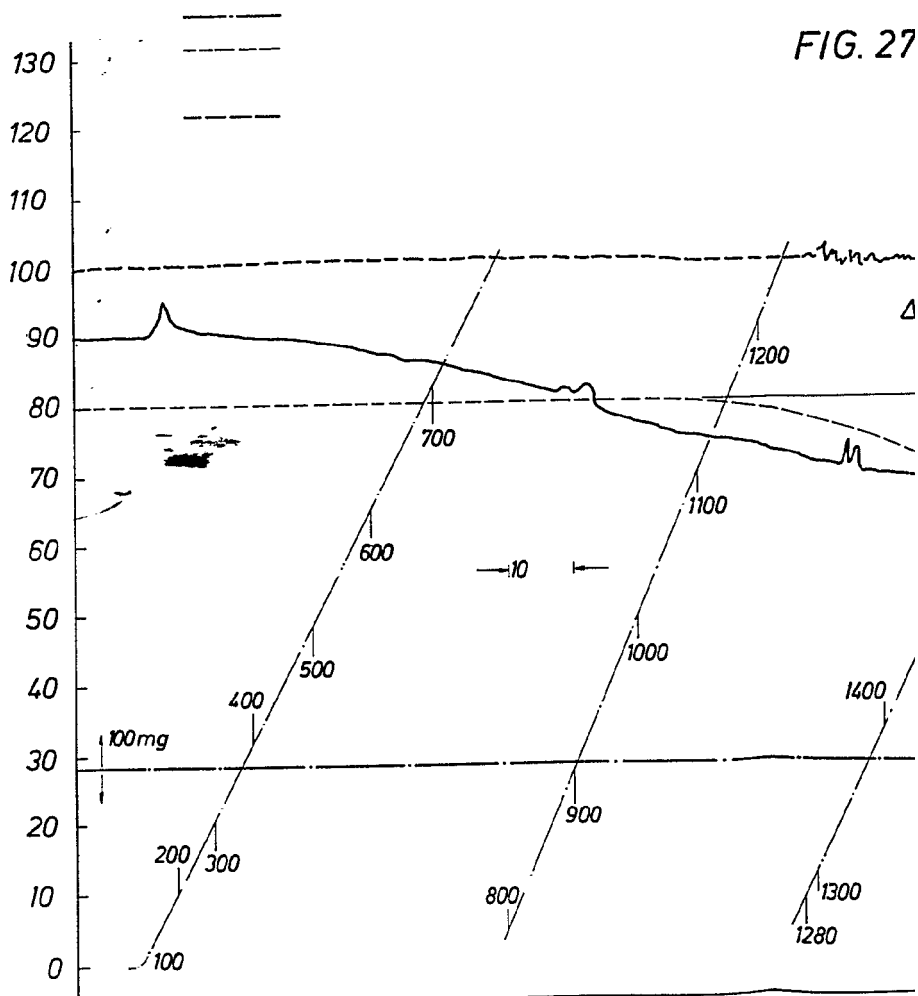
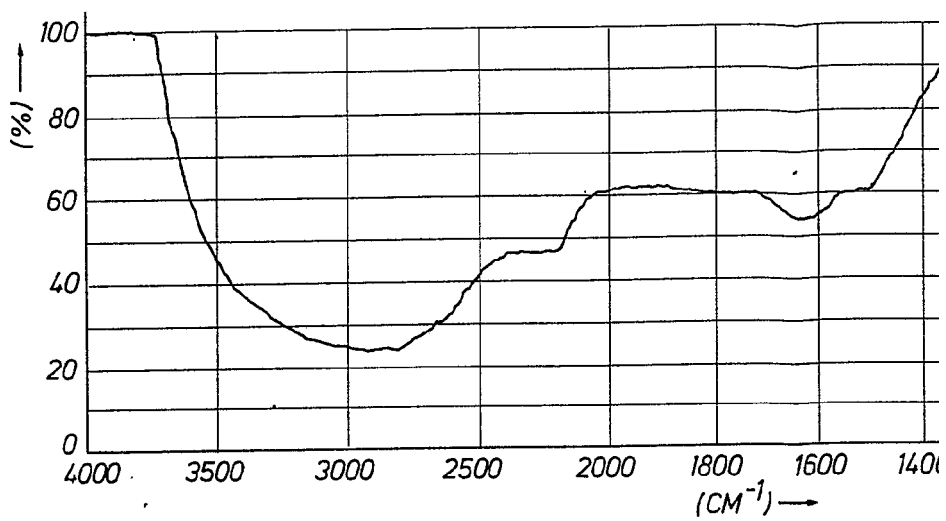




FIG. 25

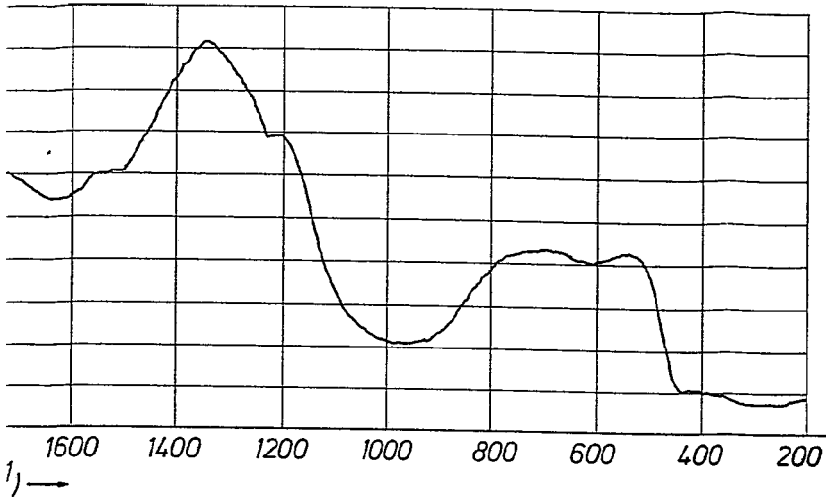
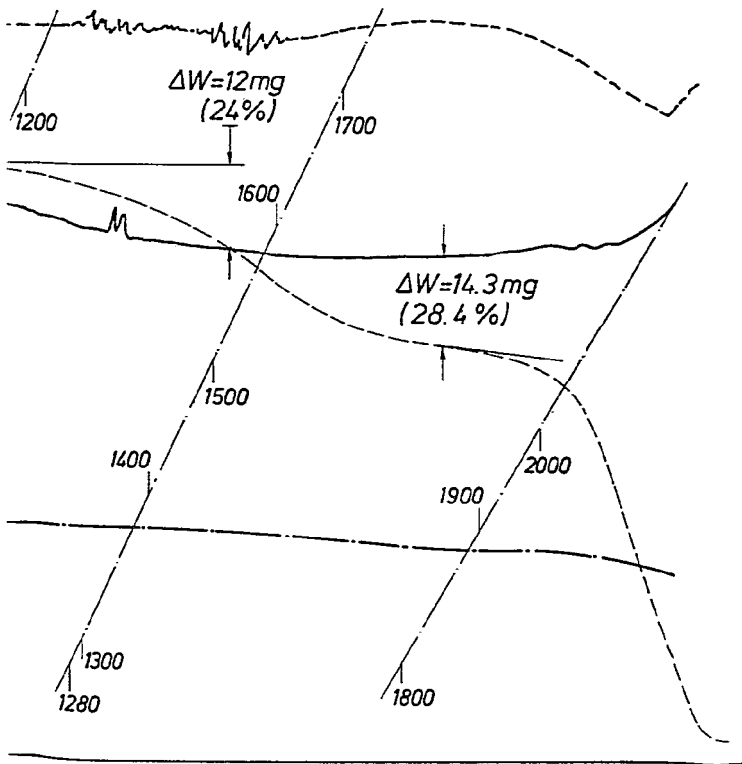


FIG. 27



Handwritten signature and text at the bottom right of the page.