

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA.

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que aparecen en la presente descripción y según el contenido de la Memoria a. junta.

ES	11 21	NUMERO 469.650	A1
	22	FECHA DE PRESENTACION 10-5-78	

PATENTE DE INVENCION

30 31	PRIORIDADES: NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
	795.979 896.372	11-5-77 17-4-78	EE.UU. " "

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 25 B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
---------------------------	---	---

64  
TITULO DE LA INVENCION

"METODO ELECTROLITICO MEJORADO PARA PRODUCIR COMPLEJOS INORGANICOS SOLUBLES EN AGUA".

71  
SOLICITANTE (S)

MERKL TECHNOLOGY, INC (FILE: MERB: CC5 SPA)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

13065 Fondren Road, Houston, Texas, 77035, Estados Unidos de América.

72  
INVENTOR (ES)

George G. Merkl

73  
TITULAR (ES)

74  
REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 68.907)

BAD ORIGINAL

RESUMEN DE LA INVENCION

1  
5  
La presente invención se dirige a métodos electro-  
líticos sin igual, que emplean grafito o un equivalente ade-  
cuado como al menos un electrodo, el cátodo, y preferible-  
mente como ambos electrodos. Se producen complejos inorgáni-  
cos solubles en agua, que resultan polímeros, y cuya natura-  
leza y utilidad dependerá de la naturaleza del electrólito  
concreto utilizado, y de que también se introduzca uno o  
más metales en la reacción.

10  
15  
Con el término "carbóno grafitico", según se usa  
en toda esta exposición, se pretende aludir a grafito y ma-  
teriales que sean equivalentes funcionales del grafito, en  
sus características de conducir electrones y absorber y re-  
tener dentro de su estructura gases, compuestos y comple-  
jos, tanto ionizados como moleculares, con los que entro en  
contacto íntimo, más típicamente por contacto con solucio-  
nes.

20  
25  
30  
Más específicamente, la presente invención propo-  
siona métodos electrolíticos por los que se producen comple-  
jos inorgánicos solubles en agua, los cuales métodos com-  
prenden pasar una corriente entre dos electrodos, al menos  
uno de los cuales es un cátodo de carbóno grafitico según  
se ha definido antes, a través de un electrólito que es una  
solución acuosa de cualquier compuesto o complejo de com-  
puestos capaz de ser absorbido y retenido en el carbóno gra-  
fítico del cátodo, y reducido o hidrogenado en el cátodo a  
una especie hidruro. La especie hidruro, que está cargada  
eléctricamente, se transporta directamente a la superficie  
del ánodo, y el ánodo es un material que reacciona con tal  
especie cargada eléctricamente, produciendo el deseado com-

1 plejo soluble en agua.

5 Se ha hallado que cuando el grafito o su equivalente funcional, según se ha explicado antes, se pone en contacto íntimo con ciertos materiales químicos, siendo más típicamente el contacto en un ambiente electrolítico, estos materiales químicos son absorbidos en la estructura del grafito. Más típicamente se ha hallado que los gases son absorbidos por el grafito, tanto los generados por acción electrolítica en el electrodo de grafito como los gases que han sido absorbidos en el medio electrolítico. La presente invención utiliza este fenómeno para proporcionar compuestos y complejos que, cuando están en el estado reducido o hidrogenado resultante de la acción catódica, reaccionan con un ánodo fungible para producir complejos inorgánicos que resultan de naturaleza polimera y son solubles en agua.

15 Una característica de la invención es que el ánodo fungible empleado en los métodos electrolíticos que utilizan un cátodo de carbono grafitico puede ser, él mismo, un electrodo de carbono grafitico. En esta realización, la invención proporciona una técnica para disolver carbono grafitico y producir complejos inorgánicos solubles en agua, sin igual, que contienen carbono grafitico. Estos complejos son productos valiosos debido a sus propiedades de absorción de gas, es decir, absorben gases tales como  $SO_2$  y  $H_2S$  en procedimientos de control de contaminación, y se pueden usar eficazmente como catalizadores, tal como en la conversión de madera o almidón a dextrosa, y en la hidrogenación de carbón, turba, etc.

25 También es característica de la presente invención, como se explicará aquí en más detalle, que el ánodo

1 fungible empleado en los métodos electrolíticos de la pre-  
sente invención puede ser cualquier metal no alcalino elegi-  
do de los grupos I-VIII de la tabla periódica. Así, la pre-  
sente invención proporciona métodos para proporcionar solu-  
5 ciones de complejos inorgánicos solubles en agua, que con-  
tienen metales, algunos de los cuales no han estado nunca  
disponibles, hasta ahora, en soluciones acuosas. Estas solu-  
ciones que contienen metal tienen significativa utilidad en  
técnicas tales como chapado a partir de solución acuosa,  
10 tanto con como sin electrólisis. Estos complejos que contie-  
nen metal también tienen utilidad como absorbentes de gas  
en procedimientos de control de contaminación.

Más específicamente, los reaccionantes concretos  
empleados en el método de la presente invención dependerán  
15 primordialmente de las propiedades de los complejos inorgá-  
nicos deseados como productos finales. Por ejemplo, los com-  
plejos inorgánicos preparados usando un ánodo de silicio,  
aluminio, grafito, o mezclas de ellos, con una solución acuo-  
sa de amoníaco como solución electrolítica, tendrán valio-  
sa utilidad en composiciones de abonos. Se ha demostrado  
20 que los complejos preparados usando aluminio como ánodo, en  
una solución electrolítica que contiene óxido de azufre,  
tienen valiosa utilidad en la absorción de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$  gaseo-  
sos de mezclas de gas de chimenea. Los complejos preparados  
25 con metales refractarios, tales como wolframio, titanio, mo-  
libdeno y similares, debido a sus características solubles  
en agua, son útiles para chapar a partir de solución acuo-  
sa.

Como se ha indicado antes, los complejos resultan  
de naturaleza polímera. Se pueden secar a películas tipo po-

1 límero que se pueden volver a disolver en agua. Las películas secadas de complejo presentan la característica sin igual de sublimación.

5 Los materiales esenciales necesarios en el método de la presente invención son los siguientes:

Un cátodo grafitico absorbedor de gas;

10 Un ánodo frangible, que puede ser un material idéntico al cátodo, pero también puede comprender cualquier metal no alcalino elegido de los grupos I-VIII de la tabla periódica, con la salvedad de que el metal sea capaz de disolución electrolítica en el presente método, una mezcla de tales metales, o una mezcla de uno o más de tales metales con grafito; y

15 Un electrólito que contiene esencialmente cualquier compuesto capaz de ser absorbido en la estructura del cátodo grafitico, y reducido o hidrogenado en el cátodo para producir especie hidruro cargada eléctricamente, tal como  $MH_x$ ,  $NH_x$ ,  $PH_x$  y similares, donde x es un entero que representa el número de átomos de hidrógeno en la especie hidruro cargada eléctricamente. Este compuesto de electrólito se elige preferiblemente del grupo que consta de amoníaco e hidruros y óxidos de nitrógeno, azufre y fósforo.

20

25 La presente invención se basa en el descubrimiento de una combinación de sucesos físicos simultáneos, todos los cuales se refieren a las características sin igual del grafito y su uso como cátodo. En un procedimiento electrolítico tradicional, donde hay en el electrólito amoníaco o un gas disuelto que produce hidrógeno, la electrólisis produce típicamente un burbujeo de hidrógeno gaseoso en el cátodo.

30 Sin embargo, se ha descubierto según la presente invención

1 que si se utiliza grafito o un equivalente como cátodo, al-  
go del hidrógeno desprendido en el procedimiento electrolít-  
tico será absorbido y retenido en el cátodo. Este hidrógeno  
posiblemente en forma iónica, estará entonces disponible pa-  
5 ra reaccionar con cualesquiera compuestos del electrólito  
que también son absorbidos por el grafito, y que pueden es-  
tar en estado reducido como resultado de la acción catódi-  
ca. Esto da como resultado la producción de hidrógeno adi-  
cional (quizá en forma atómica), así como la creación de ra-  
10 dicales cargados negativamente que contienen hidrógeno, es  
decir, especies hidruro.

Además, en el método electrolítico el hidrógeno y  
las especies hidruro que se generan en el cátodo empezarán  
a migrar al ánodo, como si se desplazaran a lo largo de las  
15 líneas del campo eléctrico. Estos grupos reaccionarán enton-  
ces con iones positivos en el ánodo, empezando a producir  
complejos inorgánicos solubles en la solución electrolítica.

#### BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

20 La figura 1 ilustra una serie de espectros infra-  
rojos de un complejo inorgánico producido según la presen-  
te invención, tras haber sido tal complejo secado al vacío  
y calentado a temperaturas progresivamente más altas;

25 La figura 2 es una reproducción de un espectro in-  
frarrojo de un complejo producido según la presente inven-  
ción, empleando grafito tanto para el cátodo como para el  
ánodo, con un electrólito que contiene  $\text{NH}_3$  disuelto; y

La figura 3 es una reproducción de un espectro in-  
frarrojo de un complejo producido según la presente inven-  
ción, empleando un cátodo de grafito, un ánodo de grafito y

1  $\text{SO}_2$  gaseoso en el electrólito.

### DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

#### El cátodo

5 Es requisito esencial de la invención que el cátodo esté en todos los casos constituido por carbono grafitico o su equivalente funcional.

10 El grafito, desde luego, es un material conductor por naturaleza. Es decir, es capaz de llevar electrones, y es un electrodo muy eficaz en métodos electrolíticos. Sin embargo, a diferencia de la mayoría de los materiales conductores, el grafito también tiene la capacidad de absorber y retener dentro de su estructura gases tales como hidrógeno, amoníaco, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno y similares. Esta capacidad de absorción de gas procede de la sin igual estructura física del grafito.

15 Se estableció hace mucho por análisis de rayos X que los átomos de carbono del grafito están dispuestos en capas, conteniendo cada una una retícula continua de anillos hexagonales planos. Dentro de cada capa, los átomos de carbono se mantienen juntos por fuertes enlaces covalentes. Sin embargo, las propias capas se mantienen juntas por fuerzas relativamente débiles.

20 Se ha medido que la separación entre las capas de grafito es 3,35 angstroms. Se ha determinado además que dentro de cada capa cada átomo de carbono está rodeado sólo por otros tres, en configuración hexagonal uniforme similar a la del benceno, donde las distancias entre los átomos de carbono son todas iguales a 1,415 angstroms. Así, es evidente que se pueden insertar muchos átomos, moléculas e iones

1 entre las capas de carbono, e incluso en cierta medida dentro de la propia estructura del grafito. Esta capacidad de absorber gases y mantenerlos dentro de la estructura de grafito permite efectuar reacciones de reducción dentro del propio electrodo.

5 Una manera en que se ha demostrado que el electrodo de grafito realmente absorbe ciertos gases, y hace que tenga lugar una reacción interna de reducción, cuando se usa como cátodo, consiste en tomar el cátodo tras haberlo usado en la reacción de la presente invención y someterlo a técnicas de desgasificación.

10 Las muchas formas del llamado carbono amorfo, tales como carbón vegetal, hollín y negro de humo, son realmente, todas, formas microcristalinas de grafito. Los microcristales pueden ser tan pequeños que sólo contengan unas pocas celdas unitarias de la estructura de grafito. De todas formas, la estructura de grafito existe y, por tanto, estas formas de carbono, con su fácil capacidad para absorber grandes cantidades de gases y solutos de una solución, se pueden utilizar como sustitutos, generalmente menos preferidos, del cátodo de grafito. Generalmente se prefiere el grafito por su capacidad para ser moldeado en forma conveniente para uso como electrodo y por su buena conductividad.

15 Como se explicará de manera más completa subsiguientemente, el método de reacción de la presente invención se ha efectuado empleando un ánodo de grafito, así como un cátodo de grafito. En tales procedimientos, el grafito del ánodo se disuelve en la solución. Se ha observado que el grafito disuelto que empieza a aparecer en solución actúa, a su vez, como electrodo catódico. Se puede cortar la ener-

1 - gía, y sin embargo aún habrá flujo de corriente, debido a  
la capacidad de las partículas de grafito disueltas de absorber y acumular cargas negativas.

5 En los procedimientos sin igual de la presente invención, la reducción que tiene lugar dentro del cátodo grafitico produce especies cargadas eléctricamente, que son extremadamente reactivas y cederán fácilmente electrones cuando entran en contacto con la superficie del ánodo. Esto da como resultado la formación en el ánodo de complejos inorgánicos solubles que contienen como esqueleto de los mismos el material del ánodo. Debido a que se forman a partir de especies que han sido creadas en el cátodo por reducción y reacción con hidrógeno, estos compuestos tendrán típicamente un enlace tipo hidruro contenido en sus cuerpos.

15 El procedimiento de reducción que tiene lugar dentro del cátodo también tendrá lugar en o cerca de la superficie del cátodo. En muchos casos, la reducción de los compuestos metálicos disueltos tendrá como resultado una separación como revestimiento del compuesto metálico sobre la superficie del cátodo. Esto no detiene necesariamente la producción de la especie que tiene como resultado la formación de los productos sin igual de la presente invención. Se ha observado que los revestimientos que se forman sobre la superficie del cátodo son porosos, y en alguna medida permiten el paso de los gases y otras especies generadas dentro del propio cátodo. Sin embargo, se ha observado que con ciertas combinaciones concretas de reaccionantes el cátodo habrá de ser reemplazado de vez en cuando, para continuar la formación de los complejos inorgánicos de la presente invención. La necesidad de reemplazar el cátodo se puede

1 observar fácilmente cuando se efectúa el método electrolíti-  
co.

Más típicamente, la reacción electrolítica de la  
presente invención, más específicamente la absorción por el  
5 cátodo de hidrógeno, iones hidrógeno y gases u otros com-  
puestos disueltos en el electrolito, y la subsiguiente re-  
ducción y/o hidrogenación de estos materiales, da como re-  
sultado la producción de especies hidruro que, cuando son  
transportadas por el campo eléctrico a la superficie del  
10 ánodo, producen los complejos inorgánicos. Como será eviden-  
te para los expertos en la técnica, cuanto mayor sea el cá-  
todo de grafito que se utiliza, más área superficial y es-  
trutura interna habrá disponibles para absorción y reten-  
ción de los compuestos del electrolito y su subsiguiente re-  
15 ducción, para producir radicales cargados deseados para  
efectuar la reacción de la invención. Por tanto, cuando se  
desean procedimientos tales como disolución de metales, se  
dará énfasis a la reducción, y el tamaño del cátodo se debe  
ajustar correspondientemente. Por otra parte, cuando se ha-  
20 ce énfasis a reacciones del tipo de oxidación, tal co-  
mo, por ejemplo, utilizando un cátodo de grafito y un ánodo  
de grafito, es el ánodo de grafito el que se debe aumentar  
de tamaño en relación al cátodo. Esto se puede hacer de la  
manera más simple disponiendo trozos de material de grafito  
25 en el fondo del matraz de reacción. Estos trozos de material  
de grafito actuarán entonces en unión con el electrodo de  
ánodo normal, formando una superficie anódica mayor.

#### El ánodo

Hay básicamente tres variantes en el concepto am-  
plio de la presente invención, dependiendo cada una de la

1 utilización de un sistema anódico diferente. En la primera  
variante se utiliza un ánodo de carbono grafitico con el cá-  
todo de carbono grafitico. En esta realización de la inven-  
ción, si el electrolito contiene un compuesto tal como un  
5 miembro del grupo consistente en hidruros y óxidos de nitró-  
geno, azufre y fósforo (todos los cuales se transforman fá-  
cilmente, por reducción y/o hidrogenación, en el cátodo de  
grafito), la invención proporciona una técnica para disol-  
ver carbono grafitico y producir materiales inorgánicos so-  
10 lubles en agua, sin igual, que contienen carbono grafitico.

Es particularmente importante, cuando se emplea  
un ánodo de grafito con un cátodo de grafito, que la corrien-  
te usada, en relación al tamaño del reactor y electrodos,  
sea tal que minimice cualquier procedimiento de oxidación,  
15 que puede producir gases indeseables tal como acetileno.  
Esencialmente, todo lo que se necesita para efectuar la pre-  
sente invención es que se desarrolle una diferencia de po-  
tencial entre los electrodos y, desde luego, que los elec-  
trodos estén situados de tal manera que el campo eléctrico  
20 haga pasar una corriente entre los electrodos, haciendo así  
que al menos una porción de los gases desprendidos en el cá-  
todo durante la electrólisis sea transportada físicamente  
al ánodo.

Dado que todos los compuestos preferidos que pro-  
25 ducen hidruro son electrolitos débiles, inicialmente habrá  
poco hidrógeno generado para ser absorbido por el cátodo, y  
el procedimiento puede requerir varios días antes de que  
sea visible cualquier disolución significativa del ánodo de  
grafito. Aquí, de nuevo, la paciencia es importante. El uso  
de un electrolito más fuerte, particularmente un compuesto  
30

1 de metal alcalino, puede tener como resultado una reacción  
indeseable, y podría causar explosión.

5 Un descubrimiento significativo resultante de la  
presente invención es que a medida que los hidruros se desa-  
rrollan según la reacción, y causan la disolución de grafi-  
to en el ánodo, los complejos solubles en agua que contie-  
nen grafito inorgánico así producidos aumentan significati-  
vamente la conductividad electrolítica de la solución,  
aumentando así la velocidad de reacción. Se postula que es-  
10 te aumento de conductividad es resultado de que la estructu-  
ra de grafito de estos productos solubles absorbe y retiene  
cargas eléctricas negativas.

15 En la segunda variante anódica se utiliza un me-  
tal base como ánodo fungible. En esta realización será evi-  
dente que sólo se pueden utilizar aquellos metales que son  
capaces de disolverse durante la electrólisis. También es  
importante que los dos electrodos estén apropiadamente dis-  
puestos, y que pase entre ellos una pequeña corriente.

20 Cuando se utilizan ánodos de metal base, especial-  
mente con soluciones electrolíticas muy conductoras, la ten-  
dencia será a que predominen las reacciones de oxidación.  
Así, en primer lugar, estará enmascarado el procedimiento  
de reducción necesario para formar las especies que son  
esenciales para producir los complejos inorgánicos de la  
25 presente invención. En segundo lugar, la oxidación puede  
dar como resultado que se separe como chapado el metal base  
sobre el cátodo. Esto tenderá en muchos casos a frenar la  
reacción electrolítica. En tercer lugar, cuando el electro-  
lito contiene un álcali habrá alguna producción de sales  
y/u óxidos intermedios, que se separarán por cristalización

1 y se recogerán sobre la superficie del recipiente electroli-  
tico y/c del cátodo. Estas reacciones adversas se pueden mi-  
nimitar manteniendo la corriente a bajo nivel en las etapas  
iniciales, pero también puede ser deseable utilizar un cáto-  
5 do grafitico grande, como se ha descrito antes.

Hay una excepción en las limitaciones antes men-  
cionadas. Es cuando se utiliza en el electrólito un comple-  
jo inorgánico, previamente preparado, que contiene grafito.  
Cuando se utiliza tal solución electrolítica, se pueden  
10 usar también aquellos metales que normalmente no se disuel-  
ven electrolíticamente. En efecto, cualquier metal no alcali-  
lino de los grupos I-VIII de la tabla periódica se puede  
utilizar como ánodo cuando el electrólito contiene complejo  
de carbono grafitico producido según la presente invención.  
15 Con el término metal no alcalino se quieren abarcar todos  
los metales excluyendo sólo los metales alcalinos y alcali-  
notérreos, tales como bario, calcio y estroncio.

Quando el electrólito no contiene material de gra-  
fito disuelto, aún se pueden producir complejos inorgánicos  
20 sin igual, solubles en agua, empleando como ánodos ciertos  
metales base, tal como aluminio, que se disuelven normalmen-  
te por electrólisis. Se pueden producir según la invención  
muchos productos inorgánicos complejos, solubles en agua,  
en los que el metal base está asociado con radicales que de  
25 otra forma no serían capaces de reaccionar con el metal.

La tercera variante anódica considera el uso de  
tanto grafito como un metal no alcalino seleccionado de los  
grupos I-VIII de la tabla periódica, como electrodo anódi-  
co.

En esta variante hay tres posibilidades, un elec-

1 trodo que es una combinación física de grafito con el metal  
concreto, un electrodo de grafito con una cierta cantidad  
del metal dispuesta en el fondo del recipiente de electrólisis,  
5 y un electrodo de metal con una cierta cantidad de grafito  
dispuesta en el recipiente de electrólisis. Según la  
presente invención se prefiere emplear un sistema utilizando  
un electrodo de grafito como ánodo, disponiendo una cierta  
cantidad del metal no alcalino a disolver en el recipiente  
de electrólisis, antes de establecer la hidrólisis. Esto  
10 es porque, como se ha explicado antes, el ánodo de grafito  
se puede situar en posición más fácilmente respecto al cátodo,  
para producir una disolución eficaz y efectiva de grafito.  
Una vez que el grafito está en solución toma efecto la  
naturaleza electrolítica de los complejos de grafito disueltos,  
15 como se ha explicado antes, acelerando la eficacia del  
procedimiento. Además, es más fácil controlar la dirección  
del procedimiento electrolítico utilizando ánodos y cátodos  
grafíticos de tamaños relativos variables. Una configuración  
particularmente preferida consiste en utilizar un cátodo  
20 grafitico cilíndrico hueco, grande, y una pequeña barra  
cilíndrica de grafito como ánodo. El electrodo pequeño se  
puede situar dentro del hueco del cilindro, proporcionando  
la cantidad de inserción del mismo un control muy eficaz para  
la producción de la corriente y campo eléctrico más deseables.  
25

Como se ha indicado antes, cuando se usa grafito como cualquier parte del ánodo, el procedimiento electrolítico de la presente invención es capaz de disolver cualquier metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica. Ya esté el metal no alcalino como constituyente del pro

1 - pio electrodo, o dispuesto en el recipiente de electrólisis  
como trozos, partículas o incluso polvo, el electrodo real  
se ha de situar en relación a la cantidad de material en el  
recipiente de electrólisis, de manera que la masa total de  
5 la combinación de metal no alcalino y grafito actúe anódica-  
mente. Se ha hallado que no es necesario proporcionar en to-  
dos los casos un contacto físico directo entre el grafito y  
el metal no alcalino. De hecho, en la realización preferi-  
da, en la que se emplea grafito como electrodo anódico, hay  
10 menos tendencia a producir productos de oxidación cuando no  
hay contacto físico directo. Se cree que la producción de  
complejos inorgánicos a base de grafito disueltos facilita  
realmente la transferencia de los radicales cargados, que  
atacan y disuelven al metal no alcalino.

#### 15 El electrólito

En términos generales, en un procedimiento elec-  
trolítico, un electrólito es cualquier cosa que sea capaz  
de llevar una corriente entre dos electrodos. En la presen-  
te invención la definición es casi igual de amplia, estando  
20 limitado el tipo de electrólito adecuado sólo por paráme-  
tros tales como su capacidad para disolver los complejos  
formados en el procedimiento de reacción y, más importante,  
los compuestos que se han de absorber, retener y reducir o  
hidrogenar por el cátodo grafitico a la especie hidruro,  
25 que luego se transportan a través del electrólito al ánodo.

Por tanto, la presente invención contempla el uso  
de cualquier electrólito que contenga, en forma disuelta o  
ionizada, una cierta cantidad de cualquier átomo, molécula,  
ion o complejo que sea capaz de ser absorbido y retenido  
por el grafito, a partir de un medio electrolítico, y de

1 ser transformado eléctricamente, por reducción o hidrogena-  
ción, a una especie cargada eléctricamente capaz de reac-  
ción con el material de ánodo fungible, específicamente  
una especie hidruro, para producir un material complejo in-  
5 orgánico que es soluble en agua. Las únicas limitaciones  
aparentes son el tamaño del material en su estructura uni-  
taria (átomo, ion, molécula o complejo) y su naturaleza  
iónica, es decir, que sea capaz de ser reducido y/o hidro-  
genado a un estado en el que reaccione con el ánodo. Los  
10 compuestos de nitrógeno, azufre o fósforo, específicamente  
los gases que contienen hidrógeno, tales como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  
 $\text{PH}_3$ , así como los óxidos tales como  $\text{RO}_x$  ( $\text{NO}$  y/o  $\text{NO}_2$ ),  $\text{SO}_2$ ,  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  y similares, que son capaces de ser reducidos a hidru-  
ros, son particularmente valiosos en la producción de los  
15 complejos inorgánicos solubles en agua, como se describirá  
adicionalmente. Sin embargo, las soluciones de ácido débil  
y las soluciones diluidas de ácidos fuertes, tal como  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  
también se pueden utilizar como electrólitos en el presen-  
te método.

20 Es característico de la reacción de la presente  
invención que la reacción transcurre muy lentamente, nece-  
sitando a veces días antes de que haya habido algún cambio  
visible. La naturaleza del electrólito tendrá efecto en al-  
guna medida sobre la velocidad de reacción. Sin embargo,  
25 los medios típicos para acelerar una reacción electrolíti-  
ca, tal como calentamiento o aumento de la corriente, gene-  
ralmente no son apropiados, ya que estos medios aumentarán  
simplemente las reacciones tradicionales de tipo electrolí-  
tico, o en el caso del amoníaco, por ejemplo, darán como  
30 resultado un burbujeo aumentado de amoníaco gaseoso. Sin

1 embargo, en algunos casos un calentamiento suave ha sido  
beneficioso.

5 Aunque la mayoría de los compuestos electrolíti-  
cos preferidos no tienen gran solubilidad en agua (en el  
sentido de que no se disocian fácilmente), la concentra-  
ción del electrolito no será ordinariamente factor crítico.  
El intervalo de concentración aceptable para la mayoría de  
los compuestos electrolíticos está limitado por la parte  
baja sólo en la medida en que haya en el agua suficientes  
10 moléculas para proporcionar una reacción continua visible,  
y está limitado por la parte alta sólo por las caracterís-  
ticas de solubilidad y concentración del compuesto.

15 Se prefiere iniciar la reacción teniendo algo de  
electrólito en la solución, antes de pasar corriente entre  
los electrodos. Dado que algunos de los compuestos de elec-  
trólito preferidos tienen una proporción de solubilidad re-  
lativamente baja, y ya que el compuesto se consume en la  
reacción, en algunos métodos se requerirá que haya adición  
del compuesto al medio de reacción durante el curso del  
20 procedimiento electrolítico. Esto se puede hacer por cual-  
quier medio adecuado.

25 Como se ha mencionado, ciertos compuestos tienen  
una conductividad tan baja que puede ser deseable añadir a  
la solución, antes de o durante la electrólisis, una peque-  
ña cantidad de un electrólito fuerte que tenga un pH dis-  
tinto del neutro, tal como un hidróxido alcalino o similar,  
para aumentar la velocidad de reacción.

30 Finalmente, el electrólito puede contener también  
una cierta cantidad de complejo inorgánico que contiene gra-  
fito, previamente preparado según la presente invención. Co

1 -mo se ha mencionado, las partículas de grafito disuelto  
tienen aparentemente la capacidad de absorber electrones y  
producir, por tanto, una conductividad muy grande. Además,  
parece que tiene lugar reducción catódica en o dentro de  
5 esas partículas de grafito disuelto, aumentando así más la  
eficacia del procedimiento electrolítico.

Se debe observar que bajo algunas circunstancias,  
al menos cuando se utiliza amoníaco en el electrólito, hay  
un producto intermedio que se separa por precipitación so-  
10 bre los costados del recipiente de electrolisis, durante  
el curso del método de la presente invención. Este material  
es cristalino, tiene estructura de cristal de seis lados, y  
es soluble en agua. Parece ser una amida o sal hidruro, for-  
mada por reacción de grupos  $NH_2$  con el grafito. No forma pe-  
15 lícula cuando se seca, como lo hace el complejo final. Cuan-  
do se emplea en el procedimiento un metal no alcalino, tam-  
bién aparece un precipitado intermedio, pero que es más pe-  
sado, evidentemente debido a la presencia del metal.

La aparición de esta "sal" intermedia se puede  
20 usar como indicación de cómo se está desarrollando el méto-  
do. Si se empieza a formar demasiada sal, esto es indica-  
ción de que o hay demasiado metal que pasa a solución, o de  
que no hay suficiente amoníaco en el sistema y se están for-  
mando hidruros metálicos. El calentamiento de la reacción  
25 ayudará a que la sal se rompa, y también a que no se desa-  
rrolle demasiado deprisa. El aumento de la intensidad de co-  
rriente electrolítica también contrarrestará en alguna medi-  
da el exceso de producción de este intermedio, y empujará  
de nuevo a la reacción hacia la producción del complejo de-  
30 seado.

1                    Básicamente, los parámetros de la electrólisis  
son simples: mantener la reacción relativamente fría, y la  
corriente lo más baja posible. La mayoría de las reaccio-  
nes transcurren bastante bien a temperaturas por debajo de  
5                    aproximadamente 60°C. Esta regla básica habrá de ser modi-  
ficada ocasionalmente para contrarrestar la producción de  
exceso de compuesto intermedio. Esto se puede efectuar tam-  
bién manteniendo el recipiente de reacción bajo una pre-  
sión ligeramente elevada. Esto ayuda a "empujar" al siste-  
ma el hidrógeno gaseoso desprendido en el cátodo, y tam-  
10                    bién ayuda a evitar que los gases disueltos escapen en el  
ánodo. Cuando se usa amoníaco, por ejemplo, demasiado ca-  
lor y/o demasiada corriente tendrán como resultado el esca-  
pe de amoníaco, tanto en forma de amoníaco gaseoso como  
15                    por rotura de la sal de amida intermedia.

                  Es muy importante que la densidad de corriente,  
es decir, la corriente media por unidad de volumen de reac-  
ción, se mantenga baja. Se prefiere efectuar esto mantenan-  
do un área superficial muy grande para el cátodo. Como se  
20                    ha mencionado, demasiada corriente causará la expulsión de  
gases tales como amoníaco, y también puede hacer que ten-  
gan lugar reacciones de oxidación adversas. Por tanto, co-  
mo regla general, la potencia eléctrica se debe mantener  
relativamente baja, manteniéndose la fuerza de impulsión  
de reacción por tener un área superficial muy grande para  
25                    el electrodo elegido.

                  A escala de laboratorio se ha determinado que se  
consiguen los mejores resultados con una corriente de apro-  
ximadamente 0,1 a 4 amps y una tensión baja, hasta aproxi-  
madamente 25 voltios. Es evidente que se podrían utilizar  
30

1 mayores tensiones y/o corrientes a escala comercial, y la  
determinación de los parámetros aplicables se puede efec-  
tuar fácilmente por los expertos en la técnica. Esto se ha  
5 ce observando el curso de la reacción, específicamente la  
disolución del ánodo de sacrificio, la transferencia de bur-  
bujas de cátodo a ánodo, y la formación de los productos  
deseados y subproductos. Preferiblemente, la reacción se  
debe efectuar de manera que se consiga una solución trans-  
parente, aunque son aceptables soluciones ligeramente colo-  
10 readas, lo que indica cristales más grandes de carbono gra-  
fítico.

La invención se describirá ahora con referencia  
concreta a ciertas realizaciones preferidas, expuestas en  
los siguientes ejemplos específicos. Tales ejemplos se pre-  
15 sentan sólo para fines de ilustración y para cumplir con  
los requisitos de 35 U.S.C. § 112, párrafo 1. Bajo ninguna  
circunstancia se deben considerar limitativos de la presen-  
te invención. En los ejemplos, a no ser que se indique otra  
cosa, todos los tantos por ciento son en peso. En los pro-  
20 cedimientos electrolíticos se utilizó una fuente de ener-  
gía que tenía una salida máxima de 25 voltios. Cuando se  
hace referencia a una solución comercial de hidróxido amó-  
nico, se pretende aludir a una solución de 262Bé (que tie-  
ne 38% en peso de  $\text{NH}_3$ ).

25 Ejemplo 1:

Este ejemplo se efectuó para ilustrar la prepara-  
ción de un complejo inorgánico que contiene grafito, según  
la presente invención, conteniendo el complejo grupos NH  
y/o  $\text{NH}_2$ . Se estableció un sistema de electrólisis utilizan-  
do amoníaco acuoso como electrolito, y utilizando un ánodo  
30

P-

1 y cátodo de grafito. El recipiente de electrólisis era un  
matraz de ebullición de 6 litros, comprendiendo los elec-  
trodos varillas de grafito de 305 mm de longitud, y com-  
prendiendo el electrolito 2.100 gramos o 2.333 ml de amo-  
niaco acuoso (26°Bé). Se añadieron al recipiente de elec-  
trólisis 986 gramos de grafito adicional.

Inicialmente se pone el ánodo de grafito en con-  
tacto con el grafito del fondo del matraz. El cátodo de gra-  
fito se pone a cierta distancia del ánodo de grafito y gra-  
fito del recipiente de electrólisis, lo que producirá un  
máximo de corriente, pero también sucederá que el gas que  
se desprende del cátodo (hidrógeno) no se separa por burbu-  
joo, sino que más bien se desplaza a lo largo de la superfi-  
cie de la solución, para entrar en contacto con el ánodo.

La electrólisis se inició aplicando corriente  
desde una fuente de energía de 25 voltios, a través de los  
electrodos. Las condiciones antes mencionadas se estable-  
cieron a una corriente máxima de 0,1 amp a 20 voltios. Ini-  
cialmente la corriente es pequeña, debido a la baja conduc-  
tividad del electrolito.

Luego se deja el sistema esencialmente sin alto-  
rar, durante aproximadamente 44 horas, tras lo cual la co-  
rriente se pudo ajustar a 0,15 amp a 24,5 voltios. Aprox-  
imadamente 24 horas más tarde la corriente aún es 0,15 amp  
a 24,5 voltios, y se observa que la reacción transcurre  
lentamente. Tras otro período de 24 horas, los electrodos  
se desplazan hasta estar más próximos entre ellos, y tam-  
bién se mueve el cátodo hasta estar más próximo al grafito  
del recipiente de electrólisis. En esta etapa se midió una  
corriente de 0,35 amp a una tensión de 25 voltios. Se deja

23058

1 que el sistema permanezca sustancialmente sin alterar en  
este estado, durante otro período de aproximadamente 72 ho-  
ras.

5 En este momento se observó que el sistema estaba  
tomando 1,4 amp a 25 voltios. El aumento de la corriente  
es debido aparentemente a la conductividad aumentada de la  
solución de electrólito, a medida que el grafito pasa a so-  
lución. En este momento se nota que se desprende algo de  
gas del ánodo (posiblemente acetileno), y la solución pare-  
ce estar oscureciendo.

10 Unas 24 horas más tarde se observa que el siste-  
ma está tomando 2,1 amp a 24,5 voltios. El recipiente de  
reacción está caliente al tacto, y aún se nota que se des-  
prende gas. Tras un período adicional de 24 horas se obser-  
va que el sistema está tomando 2,7 amp a 25 voltios, y  
15 tras aún otro período de 24 horas el sistema toma 3,4 amp  
a 25 voltios. El sistema de reacción está caliente, y la  
solución tiene ahora un color muy oscuro, aparentemente de-  
bido a la disolución del grafito en el sistema de reacción,  
ya que el ánodo está ahora visiblemente erosionado.

20 En este punto se añaden lentamente al electróli-  
to unos 2.200 ml de amoníaco acuoso. El sistema se enfría,  
pero no se detecta olor a amoníaco. Tras esta adición del  
amoníaco acuoso la corriente se fijó a 2 amp y 20 voltios.  
25 Se dejó permanecer el sistema en este estado, sustancial-  
mente sin alterar, durante 4 días.

Tras este tiempo se observa el recipiente de reac-  
ción, y se nota que está caliente, aún se ve que se está  
desprendiendo gas del ánodo, y el sistema toma 1,7 amp a  
30 21,5 voltios. Tras un período de 24 horas adicionales se

1 observa que el ánodo de grafito se ha consumido casi total-  
mente por erosión y desaparecido del electrólito. El reci-  
piente de reacción se ha enfriado. Se vuelve a poner el án-  
do en la solución, y la corriente se fija esta vez a 2 amp e  
5 23 voltios. Tras un período de 24 horas el recipiente de  
reacción está de nuevo caliente, y la corriente ha aumentado  
a 2 amp y 17,5 voltios. Al día siguiente se ha vuelto a con-  
sumir por erosión el ánodo. Tras reajustar el ánodo, la co-  
rriente se vuelve a fijar a 2 amp y 24,5 voltios. Tras apro-  
ximadamente 5 horas bajo estas condiciones, la corriente se  
10 ajusta a 3,7 amp y 24,5 voltios, condiciones bajo las que se  
ve desprenderse un gas, probablemente acetileno. Luego se  
termina la reacción retirando el ánodo y cátodo de grafito.

15 Durante el curso de la reacción se nota que el  
electrólito ha pasado a un color más oscuro, y que una capa  
que parece una nube de burbujas se desarrolla en la porción  
superior del recipiente de reacción. Esto parece ser indica-  
ción de que la velocidad de disolución del grafito es dema-  
siado rápida, y se están formando algunos subproductos que  
20 contienen grafito.

Una vez terminada la reacción, el electrólito se  
retira del recipiente de electrólisis. El producto se prepa-  
ra en forma de una solución acuosa de un complejo inorgáni-  
co, cuyo análisis de grafito y enlaces NH y/o NH<sub>2</sub>.

25 El análisis cuantitativo del complejo preparado se  
gún los métodos antes esquematizados se efectuó usando el mé-  
todo de ensayo normalizado ASTM nº 56, que es la llamada téc-  
nica de destilación Kjeldahl, para determinar la cantidad de  
nitrógeno presente en el producto. Esta es básicamente una  
reducción del nitrógeno unido a amoníaco, con subsiguiente

1 destilación con vapor de agua del amoníaco a un exceso de  
solución de ácido. El exceso de ácido se titula luego in-  
versamente, con hidróxido sódico, para determinar la can-  
5 te ensayo se secaron al aire los complejos, y luego se se-  
caron a 50°C hasta que no se detectaron trazas de amoníaco  
vapor. Luego se calentó el polímero seco con ácido sul-  
fúrico concentrado y dicromato potásico, a través del es-  
tado fumante, casi a sequedad.

20 La cantidad de carbono presente se determinó  
cuantitativamente por combustión de los productos, seguida  
por absorción de los gases  $\text{CO}_2$  que resultan. Estos dos en-  
sayos mostraron que el producto contenía 73% de nitrógeno  
y 12% de carbono, peso en seco.

15 Los electrodos de grafito empleados se tomaron  
de la solución de electrolito, se aclararon a fondo con  
agua desionizada, y luego se pusieron en una solución aci-  
da patrón durante la noche. A la mañana siguiente se hir-  
vieron la solución y los electrodos. La solución resultan-  
20 te se tituló luego por retroceso, para determinar la can-  
tidad de ácido que se había consumido por reacción con el  
amoníaco que se había absorbido en el electrodo. El hecho  
de que el electrodo tenía amoníaco gaseoso absorbido se  
determinó por análisis de cromatografía de gases. Tras  
25 aclarar el electrodo con agua desionizada, el electrodo  
se puso en un tubo de combustión y se calentó a más de  
500°C, durante más de 45 minutos, recogiendo los gases  
resultantes en una ampolla de gases. Luego se inyectaron  
los gases en el cromatógrafo de gases, y los tiempos de  
30 retención resultantes se compararon con los de gases cono

1 -cidos. La presencia de amoníaco estuvo claramente indicada  
por este ensayo.

Ejemplo 2:

5 En este ejemplo se efectuaron dos experimentos  
básicos empleando los métodos del ejemplo 1, produciendo  
el primero lo que se denominará "complejo claro" y produ-  
ciendo el segundo un "complejo oscuro".

En cada caso se llena un matraz de reacción con  
2.000 ml de amoníaco comercial de 26°Bé (38% en peso).  
10 Aproximadamente 20 trozos rotos de una varilla de grafito  
de 13 mm de diámetro se ponen en el fondo del matraz. Se  
usan como electrodos dos varillas de grafito de 16 mm de  
diámetro. Una de ellas, de aproximadamente 508 mm de longi-  
tud, se puso en contacto con las partículas de grafito del  
15 fondo. Esto se convirtió en el ánodo del sistema electroquí-  
mico. La presión se mantuvo a un nivel ligeramente elevado  
para minimizar la pérdida de amoníaco y maximizar la forma-  
ción de grupos NH y NH<sub>2</sub> en la reacción.

a) En el primer experimento se pasaron entre los  
20 electrodos aproximadamente 2 amp a 12 voltios. La reacción  
se inició a temperatura ambiente, y no se añadió calor ex-  
terior. No hubo reacción visible, pero al segundo día empe-  
zó a ser evidente que el recipiente de reacción se estaba  
calentando. La temperatura aumentó hasta aproximadamente  
25 50°C, y se mantuvo así durante la duración de la reacción.  
Esta reacción continuó durante un período de 14 días. Du-  
rante este tiempo fue evidente que el ánodo de grafito se  
estaba deteriorando, desestratificándose y sedimentando  
partículas de grafito en el fondo del recipiente de reac-  
ción.

30

23058

1 Al final de los 14 días no había olor detectable  
de amoníaco, y la mayoría de las partículas de grafito se  
habían aparentemente disuelto. La solución era esencialmen-  
te incolora y transparente, con un ligero tinte verdoso-  
5 -amarillo. Tenía un peso específico de aproximadamente 1,05  
y era bastante viscosa. Cuando se vertió en una placa de  
vidrio y se sacó, formó una película que también era trans-  
parente, y que era soluble en agua. No había olor detecta-  
ble de amoníaco.

10 El producto de este primer experimento se ensea-  
yó, y se halló que contenía 52% en peso de nitrógeno, y el  
resto era esencialmente carbono e hidrógeno. Se hizo un  
análisis infrarrojo del producto, tras haber sido secada  
al vacío a 50°C. El espectro IR producido se muestra en  
15 los dibujos adjuntos como figura 2. Este análisis confirmó  
la presencia de enlaces hidrógeno-nitrógeno y carbono-ni-  
trógeno. La estructura de grafito se confirmó por análisis  
IR, por determinación de que el enlace carbono-para estaba  
presente en el producto.

20 Por calentamiento del producto seco, el olor de  
amoníaco empezó a resultar evidente a medida que la tempe-  
ratura se aproximaba a aproximadamente 150°C, y el color  
del producto seco empezó a cambiar lentamente. De esencial-  
mente incoloro se convirtió en amarillo paja a aproximada-  
25 mente 200°C, ámbar-marrón a 300°C, gris a 400°C. Por enci-  
ma de aproximadamente 300°C el producto ya no era soluble  
en agua. Cuando se continuó el calentamiento apareció otra  
transformación. A aproximadamente 700°C el producto gris  
empezó a hacerse más claro, y con más calor, a 900°C, se  
30 convirtió en un material transparente, muy duro.

1                    b) En el segundo experimento de reacción todos  
los parámetros se mantuvieron esencialmente constantes, ex  
cepto la corriente electrolítica. Esta vez se empleó una  
fuente de energía de 25 voltios, y la corriente se mantuvo  
5                    entre 4 y 6 amp. En este caso se produjo casi inmediatamen  
te un desprendimiento detectable de gases, tanto en el ánodo  
como en el cátodo. El gas desprendido en el cátodo es  
hidrógeno; el desprendido en el ánodo es amoníaco. No había  
olor de amoníaco detectable tras seis días. La solución, en  
10                    vez de transparente, era de color amar oscuro-pardo, y ha  
bía una cantidad sustancial de partículas de grafito deses  
tratificado en el fondo del matraz. La solución se filtró,  
secó y analizó. Se determinó que este producto tenía 32%  
en peso de nitrógeno. Este ensayo comparativo ilustra la  
15                    importancia de evitar el uso de una corriente demasiado gran  
de en el procedimiento a escala de laboratorio de la presen  
te invención. Cuando se emplea grafito como ánodo los enla  
ces carbono-carbono parecen ser atacados, causando la pro  
ducción de acetileno gaseoso y la rotura prematura de la es  
20                    tructura de grafito. Si se utiliza un ánodo metálico, dema  
siada corriente tendrá como resultado la producción de óxi  
do.

                  Para estudiar más los complejos inorgánicos produ  
cidos según la práctica de la presente invención, unas mues  
25                    tras de las soluciones preparadas según el ejemplo 2a se se  
caron y calentaron bajo vacío, a diferentes temperaturas, y  
los productos resultantes se sometieron a análisis infrarro  
jo. Las pautas infrarrojas representadas en los dibujos ad  
juntos, FIGURAS 1A-1E, se tomaron a medida que los produc  
30                    tos se calentaban hasta diferentes temperaturas. La figura

1 1A muestra el espectro IR del producto secado bajo vacío a 50°C. Las FIGURAS 1B-E muestran el mismo producto tras haber sido secado bajo vacío y calentado hasta 105°C, 300°C, 500°C y 700°C, respectivamente.

5 Con referencia a las FIGURAS 1A-1E se debe observar primero que, una vez secado el producto, no había olor de amoníaco detectable presente. Sin embargo, el espectro ilustrado en la FIGURA 1A indica que hay gran cantidad de nitrógeno e hidrógeno presentes en el producto. Esto se pone en evidencia por los picos en o cerca de los nos. de onda 10 3300, 2600, 1400 y 600-900, lo que indica la presencia del enlace NH. Los picos en 2200, 1650 y en el área de 800 indican la presencia de la unión carbono-nitrógeno. Aunque el pico de 3300 también puede indicar la presencia de agua en la muestra, se observará, por referencia a las FIGURAS 15 1B y 1C, por ejemplo, que el pico permanece tras calentamiento bajo vacío.

A medida que el producto se calienta hasta temperaturas más altas, se detecta el desprendimiento de grandes cantidades de amoníaco. La inspección de las FIGURAS 20 1C y 1D confirmará que los grupos NH se están perdiendo. Finalmente, tras calentamiento del producto hasta temperaturas mayores de 500°C, todos los grupos NH del producto están esencialmente rotos. Esto se confirma por el hecho 25 de que el producto ya no desprende olor detectable de amoníaco. Obsérvese también la aparición de la unión carbono-nitrógeno y nitrógeno-nitrógeno, como se pone en evidencia por los nuevos picos que aparecen en la FIGURA 1E. Como también se observará por referencia a la FIGURA 1E, el enlace carbono-para aún está presente, lo que indica que 30

1 - la estructura de grafito hexagonal permanece intacta.

Ejemplo 3:

Este ejemplo ilustra la preparación de un comple  
jo que contiene tanto un metal como grafito. En este caso  
5 el metal empleado es silicio. La electrólisis usó tanto un  
ánodo de grafito como un cátodo de grafito.

a) El cátodo de grafito y ánodo de grafito se su  
mergieron en un electrólito que comprendía 1.800 gramos de  
amoníaco acuoso de 26°Bé ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se añadieron al electrólito  
10 de amoníaco acuoso 390,6 gramos de silicio metal de  
alta pureza. Inicialmente el ánodo y cátodo se dispusieron  
de tal manera que el ánodo de grafito estaba en contacto  
físico con el silicio metal situado en el fondo del reci-  
piente de electrólisis. Inicialmente se aplicó una tensión  
15 de 20 voltios a través del ánodo y cátodo de grafito, y se  
tomó una corriente de 0,1 amp.

Bajo estas condiciones, trabajando a temperatura  
ambiente, se observó una reacción moderada del silicio me-  
tal, por la que el silicio se disolvió en el electrólito.

20 Tras aproximadamente un día se notó algún ligero  
aumento de la velocidad de reacción del silicio metal. En  
este punto se tomó una muestra del electrólito, y se deter-  
minó que tenía un pH de 12,7, a una temperatura de 25°C.

Tras aproximadamente 30 horas de reacción el elec-  
25 trólito se hizo turbio, indicando probablemente que había  
entrado demasiado silicio en el electrólito. Poco después  
empezó a acumularse en el ánodo de grafito una sustancia  
blanca azulada (probablemente amida de silicio). Se obser-  
vó tras 48 horas de reacción que el ánodo de grafito apare-  
30 cía cubierto con esta acumulación. En este punto de la reac

1 ción se midió una corriente de 0,3 amp a una tensión de 24  
voltios. El electrólito estaba turbio y tenía un pH de  
12,2. La temperatura era 20°C.

5 Aproximadamente en esta etapa de la reacción se  
retiraron el ánodo y cátodo de grafito, y se rasó el depó  
sito blanco de ambos electrodos. Luego se volvieron a in-  
sertar los electrodos en el electrólito, en una posición  
por encima del silicio metal. Se aplicó una tensión de 25  
voltios entre el ánodo y cátodo de grafito, tomando una co  
10 rriente de 0,4 amp.

Tras aproximadamente 72 horas de reacción se no-  
tó que el electrólito se oscurecía, aparentemente debido a  
la entrada de exceso de grafito en la solución de electrólito.  
En este punto la tensión a través del ánodo y cátodo  
15 era 25 voltios, y el sistema tomaba una corriente de 2 amp.  
Se volvió a eliminar la acumulación del ánodo, y el ánodo  
y cátodo de grafito se acercaron más uno a otro, ajustando  
la corriente a 2,25 amp a 25 voltios.

20 Aproximadamente 72 horas después la corriente era  
2 amp a 14 voltios.

24 horas después se desmanteló el recipiente de  
electrólisis y el electrólito se retiró y filtró. El aná-  
lisis del electrólito mostró que era una solución acuosa  
que contenía un complejo que comprendía tanto silicio me-  
tal como restos de carbono grafitico, unidos a través de  
25 grupos NH y/o NH<sub>2</sub>.

b) Este ejemplo se efectuó de manera similar al  
último ejemplo, con silicio metal en el medio de electrólito.  
Sin embargo, este ejemplo se efectuó para ilustrar cómo  
30 la adición de una pequeña cantidad de álcali al electrólito

1 lito, antes de la aplicación de corriente, aumenta mucho la conductividad del electrólito, ayudando así a la disolución del metal.

5 Usando el ánodo y cátodo de grafito como en la anterior parte a), se preparó el electrólito a partir de 2.275 gramos de amoníaco acuoso ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se pusieron unos 364 gramos de silicio metal, de alta pureza, en el fondo del matraz de reacción. Luego se introdujeron en el electrólito 72,8 gramos de solución acuosa de hidróxido potásico al 10%, en un período de 20 minutos, antes de la aplicación de corriente.

15 La corriente se aplicó estando en contacto el ánodo de grafito con el silicio metal. La corriente inicial era 1 amp a 6,5 voltios, lo que ilustra la naturaleza muy conductora del electrólito, aparentemente debido a la presencia del hidróxido potásico en la solución de electrólito. Tras aproximadamente 16 horas de reacción se midió la intensidad como 2,1 amp, a 9,5 voltios. Poco después se ajustó la corriente a 1 amp a 5,5 voltios. Permaneció bastante constante durante las 8 horas siguientes. No hubo aumento de la temperatura de reacción.

20 Aproximadamente 18 horas después se midió que el sistema estaba corriendo 0,9 amp a 7 voltios. En este momento se observó que el silicio no se estaba depositando sobre el cátodo, y se ajustó la corriente a 1 amp a 8 voltios.

25 Aproximadamente 24 horas después se notó una gran acumulación sobre el ánodo (probablemente de una amida de sodio-silicio). Se retiró el ánodo del sistema, y se observó que había erosión del ánodo debajo de la acumulación.

1 Luego se volvieron a insertar ánodo y cátodo en el electrolito, ambos en posición por encima del silicio metal. Se ajustó la corriente a 1 amp a 6 voltios.

5 Se dejó que el sistema continuase en este estado durante aproximadamente 72 horas. Tras el período de 72 horas se volvió a observar el sistema, y se volvió a eliminar la acumulación de material sobre el ánodo. En este momento se ajustó la corriente a 2 amp a 12 voltios.

10 Tras otro período de 24 horas se cortó la corriente, y el cátodo y ánodo se retiraron del electrolito. El recipiente de electrólisis que contenía el electrolito se puso luego sobre una placa de calentamiento, y se calentó a aproximadamente 120°C.

15 Tras calentar durante aproximadamente 1 hora, la cámara de electrólisis que contenía el electrolito se retiró de la placa de calentamiento, y se observó que algo del grafito se separaba de la solución por precipitación. Varias horas después se retiró y observó el electrolito. El análisis indica que el electrolito contiene silicio metal, restos de carbono grafitico y grupos NI y/o NH<sub>2</sub> en el complejo disuelto en el medio acuoso.

20 Ejemplo 4:

25 a) Este ejemplo se efectuó usando molibdeno metal en un sistema de electrólisis que comprende tanto un ánodo de grafito como un cátodo de grafito, sumergidos en un electrolito de amoníaco acuoso. A 2.100 gramos del electrolito se añadieron 3.293,2 gramos de molibdeno metal de baja pureza. Al principio de la reacción de electrólisis, el cátodo y ánodo estaban dispuestos de modo que el ánodo de grafito estaba en contacto físico con el molibdeno metal.

dentro del electrólito. Inicialmente el sistema tomaba 0,005 amp a 20 voltios. Poco después de la iniciación de la reacción se midió con medidor el pH del electrólito, y se halló que era 12,6 a temperatura ambiente.

Aproximadamente 20 horas tras la iniciación de la reacción se observó que el sistema había desarrollado un color pardo claro turbio, y el electrólito estaba caliente. En este momento se midió un pH 11,5 a 35°C, y el sistema tomaba 1,5 amp a 17 voltios. La corriente se ajustó a 1 amp a 12 voltios. Tras otras cuatro horas se desconectaron los hilos eléctricos del suministro de energía, y se conectaron a un amperímetro. Una deflexión de 0,2 amp sugirió que la solución de electrólito conservaba electrones disueltos. Se volvieron a conectar los hilos, y la corriente se ajustó a 1 amp a 10 voltios.

Tras horas después la corriente había aumentado a 2 amp a 14 voltios, y aproximadamente 13 horas después de eso el sistema estaba tomando 3,5 amp a 14,5 voltios. También se observó que el electrólito estaba caliente, y el pH medido era 10,7 a 37°C. La solución aparecía turbia debido a la presencia de óxidos. En este momento se ajustó la corriente a 2 amp a 10 voltios.

Aproximadamente 6 horas después se observó que la reacción se estaba haciendo más clara y transparente, sugiriendo la posibilidad de que se estuviesen reduciendo cualesquiera óxidos metálicos presentes. Se dejó que la reacción permaneciese en ese estado durante un período adicional de 16 horas, tras lo cual se observó decididamente que el electrólito se estaba haciendo más transparente. También estaban desapareciendo los óxidos metálicos que se ha

1 -bían acumulado en los lados del recipiente de electrólisis.  
Poco después se midió un pH del electrólito de 10,3 a  
25°C. La corriente se ajustó a 2 amp a 12 voltios. Aproxima-  
5 madamente 3 horas después se volvió a observar el sistema,  
y se notó que había aparecido sobre el cátodo una capa par-  
da fuerte (probablemente una mezcla de nitruro de molibde-  
no, molibdeno metal, y carburo).

Unas 20 horas después se observó que el sistema  
estaba tomando 1,5 amp a 11,5 voltios. Cuando se tomaron  
10 muestras del electrólito se midió un pH de 9,6 a 36°C. En  
ese momento se ajustó la corriente a 2 amp a 9 voltios, y  
se aproximaron el cátodo y ánodo, uno respecto a otro. Se  
dejó que la reacción permaneciese inalterada en este esta-  
do durante aproximadamente 5 horas adicionales, tras lo  
15 cual se retiraron los electrodos y la solución de electrólito  
que contenía el complejo se retiró del recipiente de  
electrólisis y se filtró.

Un análisis de la solución de electrólito mostró  
que era una solución acuosa de un complejo que contenía  
20 restos de carbono grafitico, molibdeno metal y enlaces  $\text{NH}$   
y/o  $\text{NH}_2$ . Cuando se secó esta solución acuosa y se analizó  
el complejo secado, se halló que el contenido de molibdeno  
en el complejo era 58,12% en peso. Cuando esta solución  
acuosa se sometió a electrólisis usando un ánodo de molibde-  
25 no o grafito, y un cátodo de cobre, el molibdeno se deposi-  
tó sobre el cobre.

b) Se repitió el método de la parte a) usando mo-  
libdeno metal, pero incluyendo además unos 56 gramos de  
una solución de hidróxido potásico al 10% añadida a la so-  
30 lución de electrólito, en un período de aproximadamente 15

1 minutos, antes de aplicar la corriente. En la disposición  
inicial tanto el cátodo de grafito como el electrodo de  
5 grafito se volvieron a disponer de modo que estuviesen por  
encima del molibdeno metal, fuera de contacto físico con  
él. Inicialmente se aplicó una corriente de 2 amp a 13 vol-  
tios.

Después sólo 2 horas de reacción se observó una  
reacción muy rápida del molibdeno metal alrededor del ánodo  
de grafito. Esto contrasta con la iniciación, más lenta,  
10 que se consiguió en ausencia del álcali, hidróxido potási-  
co.

Después aproximadamente 18 horas de reacción se ha-  
bía desarrollado sobre el cátodo un depósito pesado de mo-  
libdeno. Se introdujo un nuevo cátodo en el sistema de  
15 reacción. Durante el tiempo en que no se aplicaba corrien-  
te mientras se estaba reemplazando el cátodo, la reacción  
del metal se frenó drásticamente, volviendo a aumentar cuan-  
do se volvió a aplicar corriente. La corriente se volvió a  
aplicar a 2 amp y 9 voltios.

20 24 horas después se observó que el sistema estaba  
tomando 2 amp a 9,5 voltios, transcurriendo la reacción a  
velocidad rápida. Aproximadamente 43 horas después de la  
iniciación de la reacción hubo que insertar otro cátodo  
nuevo en el electrólito, y la corriente se ajustó a 4 amp.

25 Aproximadamente 24 horas después se añadió al  
electrólito aproximadamente un litro de solución de hidró-  
xido amónico. No se observó desprendimiento de amoníaco ga-  
seoso del sistema, aunque el electrólito estaba caliente.  
En este punto de la reacción, el sistema tomaba 2 amp a 9  
30 voltios.

1 Se dejó que el sistema permaneciese inalterado  
de nuevo durante aproximadamente 4 días, tras lo cual se  
observó que el sistema tomaba 2,5 amp a 8,5 voltios, y el  
sistema de reacción estaba caliente. Aproximadamente 6 ho  
5 ras después se insertaron en el sistema de electrólisis  
28 gramos adicionales de hidróxido potásico al 10% y un  
cátodo nuevo. En este punto el sistema tomaba 2 amp a 7  
voltios. Se analizó el cátodo que se retiró del sistema  
de electrólisis, y se halló que contenía amoníaco absorbi  
10 do en el cátodo de grafito.

Aproximadamente 18 horas después, el sistema es  
15 taba aún tomando 2 amp a 7 voltios, y 24 horas después de  
ello se añadieron 28 gramos adicionales de hidróxido potá  
sico al 10%. Seis horas después se analizó el sistema, y  
se halló que tenía un pH de 9,0. Se añadieron en este mo  
mento 28 gramos adicionales de hidróxido potásico.

Luego se halló que el ánodo se había erosionado  
20 en el período siguiente de 12-18 horas. El análisis del  
electrólito mostró un pH de 9,0. Tras adición de 56 gra  
mos de hidróxido potásico, la corriente se fijó a 2 amp y  
7,5 voltios. Tras funcionamiento bajo esas condiciones du  
rante aproximadamente 1,5 horas, los electrodos se retira  
ron y el electrólito se retiró y se filtró. El recipiente  
de electrólisis contenía una cantidad considerable de car  
25 bono y molibdeno. Se halló que el pH del electrólito era  
10,5.

Cuando se analizó el electrólito se halló que  
era una solución acuosa de un complejo que contenía molib  
deno, carbono grafitico y puentes que comprenden grupos NH  
30 y/o NH<sub>2</sub>.

Ejemplo 5:

En este ejemplo se utilizó cobre metal, junto con un ánodo de grafito y un cátodo de grafito. El recipiente de electrólisis se dispuso con un ánodo de grafito que comprendía un cilindro hueco de grafito con una varilla de grafito que se extendía hacia fuera de una porción del mismo. El cilindro estaba sumergido en un electrolito que comprendía 2.800 gramos de solución de hidróxido amónico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), con unos 128 gramos de cobre metal dispuesto dentro del cilindro hueco de grafito. Así, el ánodo de grafito estaba en contacto físico con el cobre metal. El cátodo de grafito estaba dispuesto dentro del cilindro, por encima de las partículas de cobre.

Se aplicó corriente desde una fuente de energía a 25 voltios, y la posición del cátodo de grafito dentro del cilindro de grafito se ajustó hasta que se observó una transferencia adecuada de burbujas desde el cátodo al ánodo. En este punto se midió la corriente a 0,2 amp. La temperatura era 19°C, y la solución empezó a adoptar inmediatamente un matiz azul claro. Unas 5,5 horas después el color de la solución no había cambiado perceptiblemente, pero la corriente había aumentado a 0,4 amp a 25 voltios.

El sistema se dejó inalterado bajo esas condiciones durante la noche. A la mañana siguiente la corriente había aumentado a 1,0 amp, y la temperatura era 29°C. Había algo de cobre visible sobre la superficie del cátodo.

Tras otras 24 horas, el pH de la solución medía 12,6 y la corriente 1,6. La temperatura era 30°C, y la reacción estaba evidentemente continuando. Tres días después la solución era azul oscuro, se había aplicado cobre

30

23058

1 -adicional como revestimiento sobre el cátodo, y el suministro de energía ya no trabajaba, dado que el cobre se había acumulado hasta el punto de poner en corto el suministro de energía. Se insertó un cátodo nuevo y se volvieron a  
5 aplicar 25 voltios de energía, punto en el que la corriente medía 2 amp. La temperatura de la reacción era 22°C. Se permitió que la reacción continuase durante varios días más, punto en el que se terminó el procedimiento de electrolisis retirando los electrodos. La solución de electrolito se retiró, filtró y analizó, hallándose que contenía  
10 una solución de un complejo que contenía carbono grafitico, cobre y puentes de NH y/o NH<sub>2</sub>.

Ejemplo 6:

15 En este ejemplo se estableció un sistema de electrolisis empleando un ánodo de grafito y un cátodo de grafito sumergidos en un electrolito que comprendía 2.100 gramos de una solución de hidróxido amónico comercial normalizada. Se pusieron 644 gramos de wolframio en polvo en el fondo del recipiente de electrolisis, y el ánodo y cátodo  
20 de grafito se situaron por encima de la masa de metal, pero fuera de contacto físico con él. Se aplicaron la totalidad de 25 voltios a través de los electrodos, y la reacción empezó a ser visible inmediatamente. Se detectó un ligero olor a amoníaco.

25 Tras continuar la reacción de esta manera durante 48 horas, empezó a ser visible una formación cristalina sobre el interior del matraz de reacción. Tras 2 días más, era visible que el wolframio metal se aplicaba como revestimiento sobre la superficie del cátodo.

30 Se retiró el cátodo y se insertó un cátodo nuevo.

1 Se volvió a aplicar energía, tomando 4 amp durante aproxima-  
 5 madamente 6 horas, y luego se redujo a 2 amp y se mantuvo  
 constante allí. Tras 5 días más se volvió a cubrir el cátodo  
 con un revestimiento grueso de wolframio metal, y hubo  
 que reemplazarlo. Se continuó la reacción con un cátodo  
 nuevo. Esta vez se fijó la corriente a 2 amp y 6 voltios,  
 y la reacción continuó durante 5 días más, antes de termi-  
 narla retirando los electrodos.

10 Se analizó que la solución contenía un complejo  
 que contiene carbono grafitico, wolframio y grupos NH y/o  
 NH<sub>2</sub>. Cada uno de los electrodos se desgasificó y ensayó  
 por cromatografía de gases, mostrándose que contenía amo-  
 niaco.

Ejemplos 7-15:

15 Usando los métodos esquematizados en los anterio-  
 res ejemplos 3-6, empleando específicamente un cátodo de  
 grafito, un ánodo de grafito y un electrólito que contenía  
 hidróxido amónico, se prepararon complejos poniendo en el  
 fondo de la vasija de reacción los siguientes metales:

20	Aluminio	Al
	Titanio	Ti
	Tántalo	Ta
	Níquel	Ni
	Berilio	Be
25	Manganeso	Mn
	Niobio	Nb
	Cromo	Cr
	Zinc	Zn

30 En cada caso se preparó un complejo que se analizó, conte-  
 niendo tanto carbono grafitico como el metal concreto em-

1 pleado.

Ejemplo 16:

5 En este ejemplo se describe la preparación de un complejo según la presente invención, utilizando aluminio como ánodo, con  $\text{SO}_2$  gaseoso disuelto como electrólito.

10 Se establece un sistema de electrólisis empleando como ánodo una barra de aluminio de 16 mm de diámetro y aproximadamente 610 mm de longitud, que se había arrollado por un extremo para formar una forma de muelle helicoidal de aproximadamente 10 centímetros de altura y 10 centímetros de diámetro. Se utiliza como cátodo una barra de grafito de 16 mm. Los electrodos se pusieron en un vaso de precipitados de 1.400 cc, centrando el cátodo dentro de la hélice del ánodo, y se añadió aproximadamente un litro de agua desionizada. Se dispuso una fuente de  $\text{SO}_2$  gaseoso, y se fijó de manera que el gas burbujeaba lentamente desde el fondo del vaso de precipitados, a velocidad tal que la solución no estuviese demasiado agitada.

15 20 Se inició la alimentación de  $\text{SO}_2$ , y se aplicó energía a una tensión de 20 voltios. Primero no se tomó nada de corriente, pero dentro de un tiempo muy corto se midió una corriente de aproximadamente 0,2 amp. Se midió un pH de la solución de 2,0, y una temperatura de 21°C.

25 Tras aproximadamente 1 hora el recipiente de reacción se calentó rodeándolo de cinta de calentamiento. La reacción se hizo turbia, y la temperatura aumentó a aproximadamente 50°C dentro de la hora siguiente. En este punto se midió una corriente de 1 amp y 20 voltios.

30 La reacción se dejó inalterada durante un período de 5 horas, durante el cual tiempo la temperatura permane-

1 -ció entre 55 y 60°C y el pH en las proximidades de 2,2. La  
tensión disminuyó y la intensidad aumentó desde 1 a un va-  
lor de 2,7, tiempo en el que la tensión empezó a aumentar  
y la intensidad a disminuir. A un valor de 2 amp y 20 vol-  
5 tios se aumentó la velocidad de  $\text{SO}_2$  y se continuó la reac-  
ción. Tras otra hora se interrumpió la reacción y se anali-  
zó la solución. Se produjo un producto complejo que conte-  
nía aluminio y grupos SH. El cátodo de grafito se retiró y  
se observó que tenía un fuerte olor a sulfuro de hidróge-  
10 no.

Ejemplo 17:

a) Este ejemplo demuestra la producción de un  
complejo que contiene carbono grafitico como esqueleto del  
complejo, con uniones de grupos SH,

15 El sistema de electrólisis empleado comprendía  
un vaso de precipitados de 1.400 cc, lleno de agua desioni-  
zada y que contenía un cilindro hueco de grafito, grande,  
con una delgada barra de grafito insertada en el centro  
del cilindro. El cilindro de grafito estaba conectado como  
20 cátodo, y la barra delgada como ánodo. Se burbujeó  $\text{SO}_2$  ga-  
seoso a través del vaso de precipitados, de la manera des-  
crita en el ejemplo precedente. La reacción se calentó en-  
volviendo el vaso con cinta de calentamiento.

25 La alimentación de  $\text{SO}_2$  se inició cuando el medio  
de reacción alcanzó una temperatura de 43°C. Dentro de 15  
minutos se aplicó energía, y se midió que el sistema toma-  
ba 7 amp a 10 voltios. Con calentamiento continuado y tem-  
peratura aumentada, la corriente se mantuvo esencialmente  
constante, pero la tensión se mantuvo en disminución. Tras  
30 un período de unas 6 horas la temperatura de reacción lle-

1 -gó a 75°C, y la tensión había disminuido hasta 4,5. No ha-  
bía deposición visible sobre ninguno de los electrodos, pe-  
ro el electrólito tenía un color parduzco. Había claramen-  
te algo de erosión del ánodo de grafito y disolución de  
5 grafito en el electrólito.

Tras un período de reacción de aproximadamente 6  
horas se interrumpió la alimentación de SO<sub>2</sub> y se retiraron  
los electrodos. La solución se filtró y se secó bajo vacío  
a 50°C. Se formó una película transparente de la que se ha-  
10 lló, cuando se analizó, que contenía carbono, azufre e hi-  
drógeno.

El cátodo de grafito usado en la preparación del  
complejo de carbono-azufre antes descrito se retiró de la  
solución de electrólisis y se aclaró con agua desionizada.  
15 Luego se puso el electrodo en un tubo de combustión, se ca-  
lentó hasta aproximadamente 500°C, y los gases que se des-  
prendían se pasaron a través de una solución de sulfato de  
cadmio. Se produjo un precipitado de sulfuro de cadmio,  
amarillo brillante, que ponía en evidencia la presencia de  
20 un sulfuro.

b) En este caso se repitió el método de la parte  
(a), con la excepción de que no hubo calentamiento del reci-  
piente de reacción de electrólisis.

La alimentación de SO<sub>2</sub> se inició a una temperatu-  
25 ra de 18°C. Dentro de una hora la temperatura había subido  
a 42°C y el sistema estaba tomando 4,0 amp a 7,5 voltios.  
La intensidad se mantuvo constante durante todo el método  
de reacción. De nuevo, la tensión disminuyó, descendiendo a  
4,0 voltios tras aproximadamente 7 horas. La temperatura no  
30 pasó de 1 ó 2 grados por encima de 40°C.

1                    Dentro de unas pocas horas estuvo claro que se  
estaba depositando una delgada capa de azufre sobre el cá-  
todo. Esta capa aumentó de espesor a medida que continuó  
5                    la reacción, y puede haber tenido algo que ver con el he-  
cho de que la reacción no transcurrió tan rápidamente co-  
mo en el método anterior. El medio de reacción tenía un  
color pardo claro. Tras haber retirado los electrodos, la  
solución se filtró y analizó, hallándose que contenía car-  
10                    bono (en forma de grafito) con puentes de azufre e hidró-  
geno. En los dibujos se muestra, como FIGURA 3, un espec-  
tro infrarrojo del complejo producido según este método,  
tras haber sido secado bajo vacío y calentado hasta 105°C.

#### Ejemplo 18.

15                    En este ejemplo se pone en evidencia la produc-  
ción de un complejo a base de grafito, que contiene enla-  
ces P-H.

                  Se establece un sistema de electrólisis que com-  
prende un ánodo de grafito y un cátodo de grafito, en un  
electrólito consistente en 1.500 gramos de peso total de  
20                    una solución de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) al 10%. Los elec-  
trodos se disponen según el método de la invención, y se  
aplica una corriente a través de los electrodos. Primero  
se utiliza un suministro de energía a 10 voltios, genera-  
do inicialmente una corriente de aproximadamente 4,0 amp.

25                    Se deja que la reacción transcurra con muy poca  
evidencia visible de que esté pasando otra cosa distinta  
de las burbujas generadas que pasan del cátodo a la super-  
ficie del ánodo. Sin embargo, tras varios días se observa  
que la velocidad de reacción ha subido, la temperatura del  
30                    electrólito ha aumentado, y algo de grafito se ha erosiona

1 do visiblemente de la superficie del ánodo. A medida que  
la reacción transcurre tiene lugar algo de evaporación de  
 $H_2O$ , requiriendo la adición de agua al recipiente de reac-  
ción.

5 Se interrumpe la reacción y se analiza la solu-  
ción. Se ha producido un complejo inorgánico que contiene  
carbono grafitico y enlaces P-H.

10 La anterior descripción se ha dirigido a reali-  
zaciones concretas de la presente invención, de acuerdo  
con los requisitos de los estatutos de patente, y para fi-  
nes de ilustración y explicación. Sin embargo, será eviden-  
te para los expertos en esta técnica que serán posibles mu-  
chas modificaciones y cambios en los métodos expuestos,  
sin salir del ámbito y espíritu de la invención. La inten-  
25 ción del solicitante es que se pueda interpretar que las  
reivindicaciones siguientes abarcan todas las tales modifi-  
caciones y variaciones.

20

25

23058

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de patente de invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Método electrolítico mejorado para producir complejos inorgánicos solubles en agua, cuyo método comprende hacer pasar una corriente eléctrica entre: (a) un cátodo de carbono grafitico, y (b) un ánodo fungible elegido de carbono grafitico y/o metales no alcalinos de los grupos I-VIII de la tabla periódica, siendo hecha pasar la corriente a través de (c) un electrolito que comprende una solución acuosa de un compuesto capaz de reducción o hidrogenación a una especie hidruro en el cátodo de carbono grafitico.

15

20

2ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ánodo es un ánodo de carbono grafitico.

3ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ánodo es de un metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica.

25

4ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ánodo comprende una mezcla de carbono grafitico y un metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica.

30

5ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el electrolito comprende una solución acuosa de un compuesto de nitrógeno, azufre o fósforo, que es capaz de reducción o hidrogenación a una especie hidruro en el cátodo de car-

05029

1 bono grafitico.

6ª.- Método según la reivindicación 5ª, donde el electrolito es amoníaco acuoso.

5 7ª.- Método según la reivindicación 5ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{NO}_x$  gaseoso.

8ª.- Método según la reivindicación 5ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ .

9ª.- Método según la reivindicación 5ª, donde el electrolito es ácido fosfórico acuoso.

10 10ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ánodo es un ánodo de carbono grafitico fungible.

11ª.- Método según la reivindicación 10ª, donde el electrolito comprende una solución acuosa de un compuesto de nitrógeno, azufre o fósforo, que es capaz de reducción o hidrogenación a una especie hidruro en el cátodo de carbono grafitico.

12ª.- Método según la reivindicación 11ª, donde el electrolito es amoníaco acuoso.

13ª.- Método según la reivindicación 11ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{NO}_x$  gaseoso.

14ª.- Método según la reivindicación 11ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ .

15ª.- Método según la reivindicación 11ª, donde el electrolito es ácido fosfórico acuoso.

25 16ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ánodo es un ánodo fungible de un metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica, capaz de disolución electrolítica.

30 17ª.- Método según la reivindicación 16ª, donde el electrolito comprende una solución acuosa de un compuesto

de nitrógeno, azufre o fósforo, que es capaz de reducción o hidrogenación a una especie hidruro en el cátodo de carbono grafitico.

18ª.- Método según la reivindicación 17ª, donde el electrolito es amoníaco acuoso.

19ª.- Método según la reivindicación 17ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{NO}_x$  gaseoso.

20ª.- Método según la reivindicación 17ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ .

21ª.- Método según la reivindicación 17ª, donde el electrolito es ácido fosfórico acuoso.

22ª.- Método según la reivindicación 1ª, donde el ánodo es un ánodo fungible que comprende en combinación: (I) carbono grafitico, y (II) un metal no alcalino de los grupos I-VIII de la tabla periódica, capaz de disolución electrolítica.

23ª.- Método según la reivindicación 22ª, donde el electrolito comprende una solución acuosa de un compuesto de nitrógeno, azufre o fósforo, que es capaz de reducción o hidrogenación a una especie hidruro en el cátodo de carbono grafitico.

24ª.- Método según la reivindicación 23ª, donde el electrolito es amoníaco acuoso.

25ª.- Método según la reivindicación 23ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{NO}_x$  gaseoso.

26ª.- Método según la reivindicación 23ª, donde el electrolito es una solución acuosa de  $\text{SO}_2$  o  $\text{H}_2\text{S}$ .

27ª.- Método según la reivindicación 23ª, donde el electrolito es ácido fosfórico acuoso.

28ª.- Método electrolítico mejorado para producir

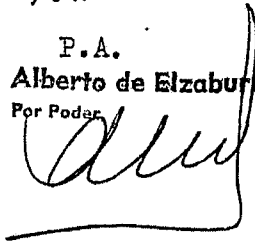
1 complejos inorgánicos solubles en agua.

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.

5 Esta Memoria consta de CUARENTA Y SIETE hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 09.FEB.1979

P. A.  
Alberto de Elzaburo  
Por Poder



10

15

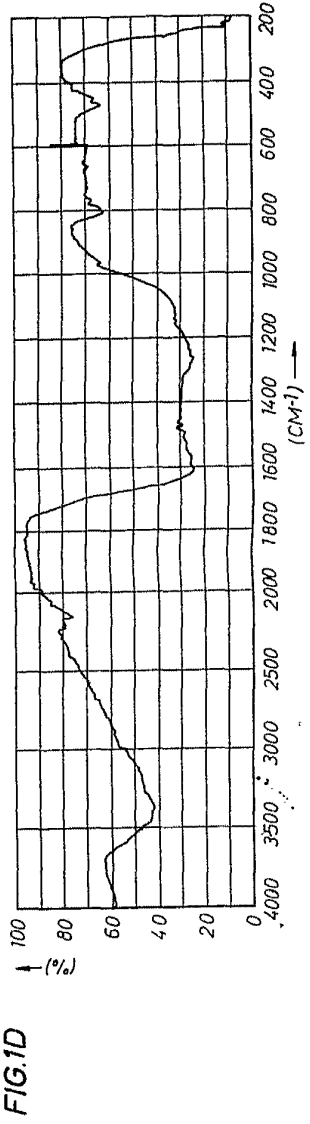
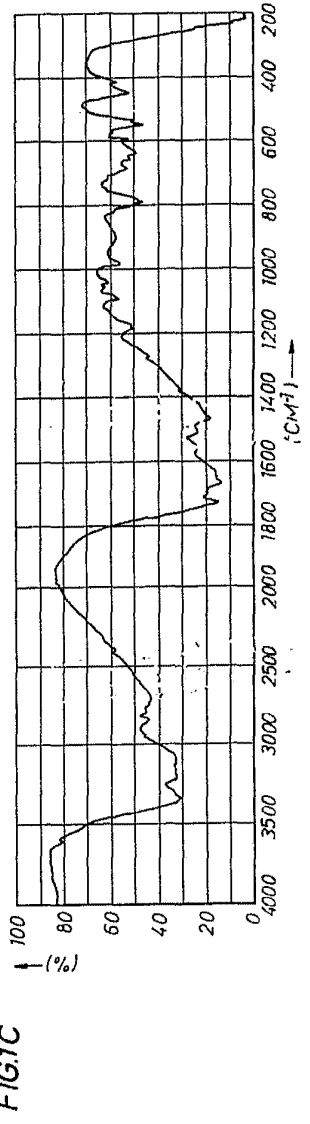
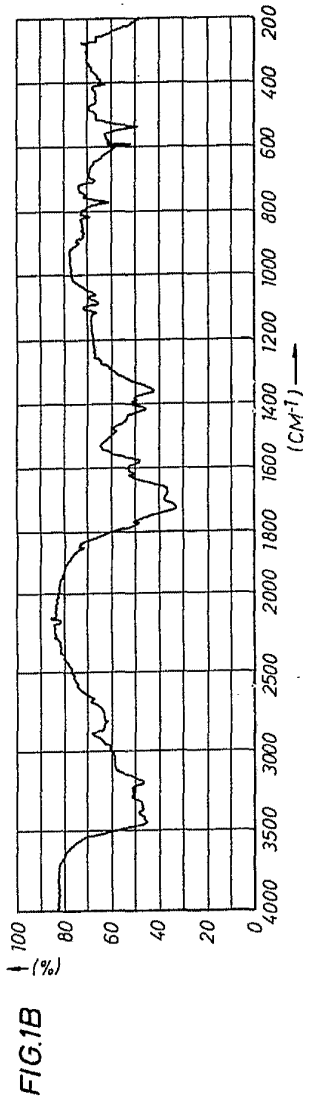
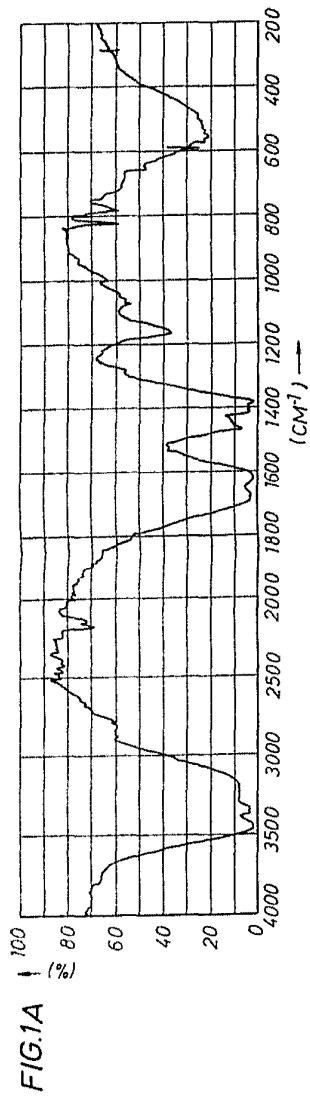
20

25

30

05029

VAL



Albert...  
 For Pod...

FIG.1A

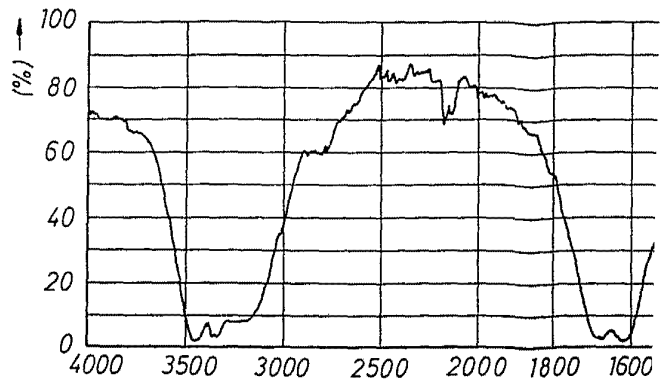


FIG.1B

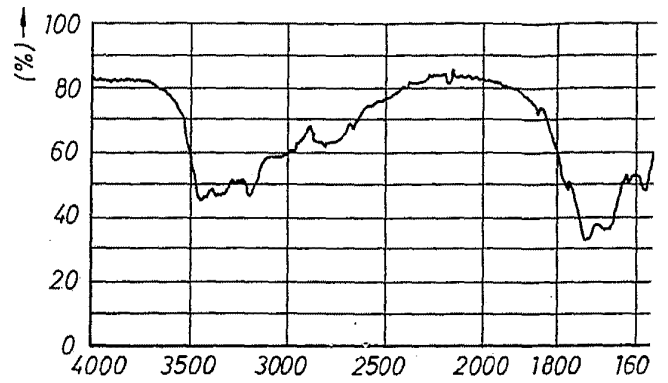


FIG.1C

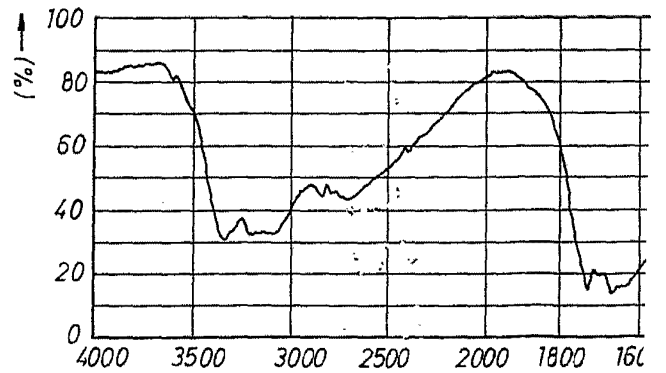
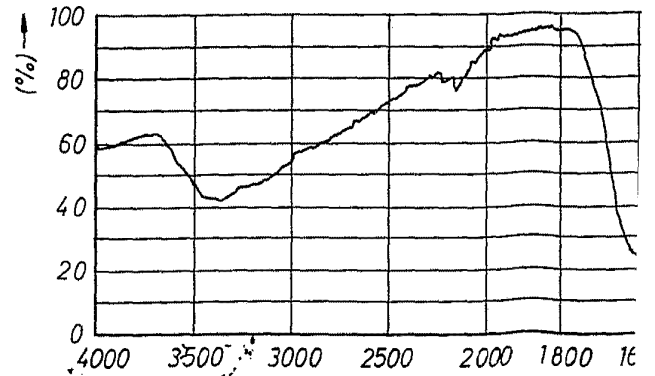
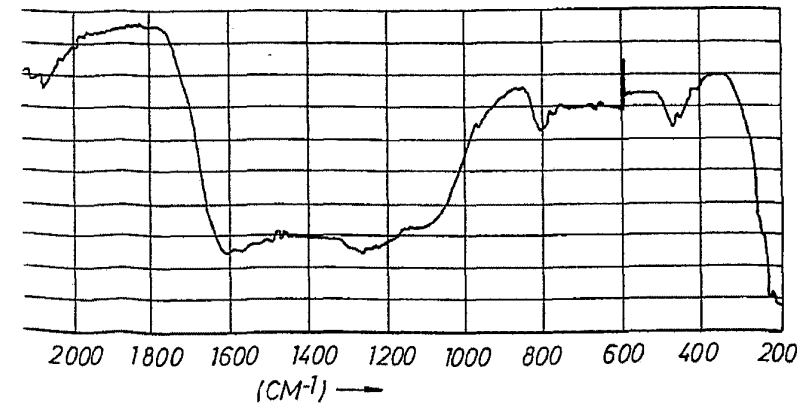
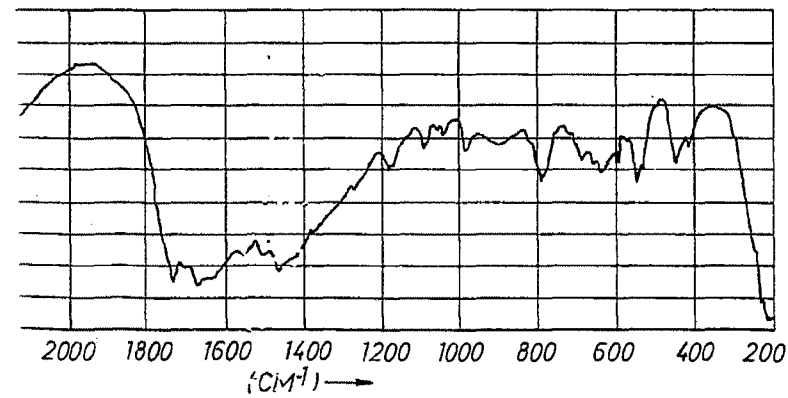
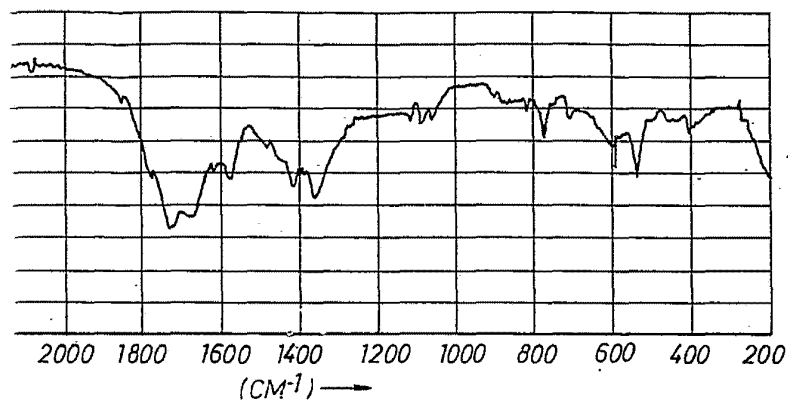
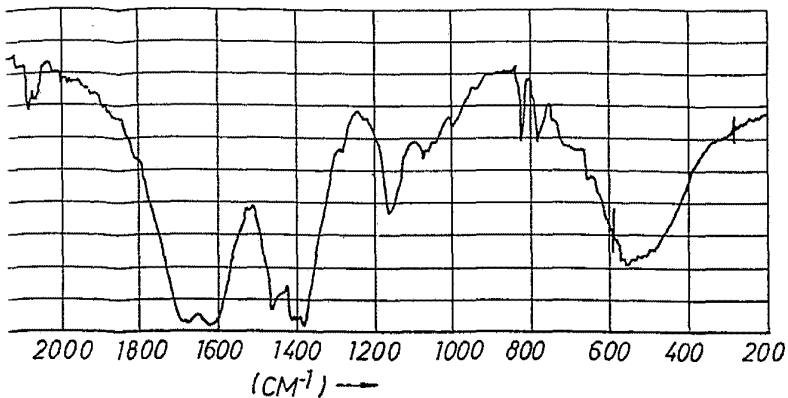


FIG.1D





Albert de Elzaburu  
Por Poder: *[Signature]*

FIG. 1E

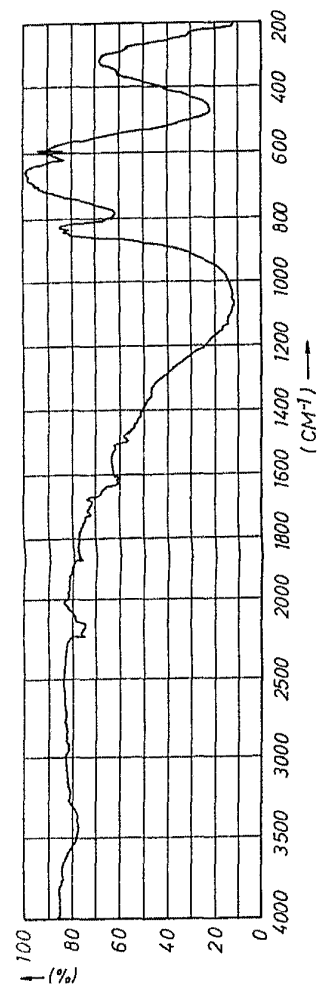


FIG. 2

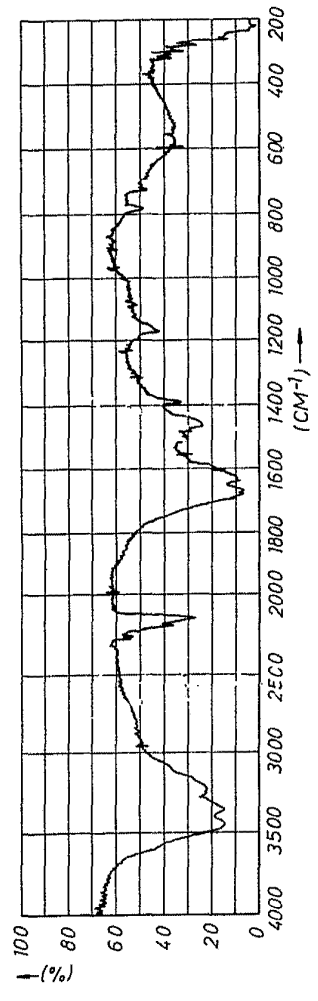
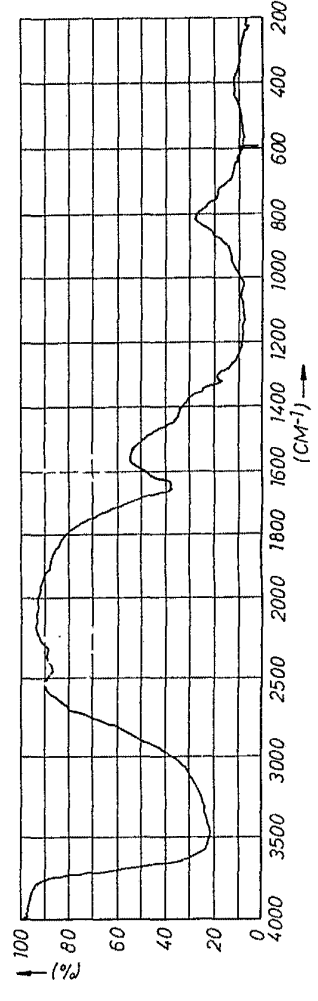


FIG. 3



Alberto E. Elzaburu  
Per Foc...

FIG.1E

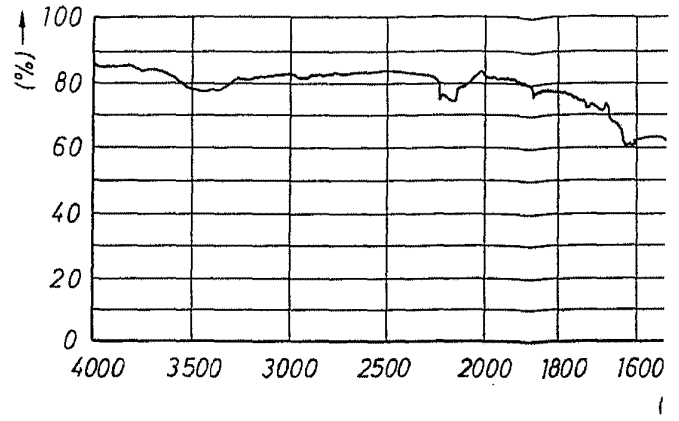


FIG. 2

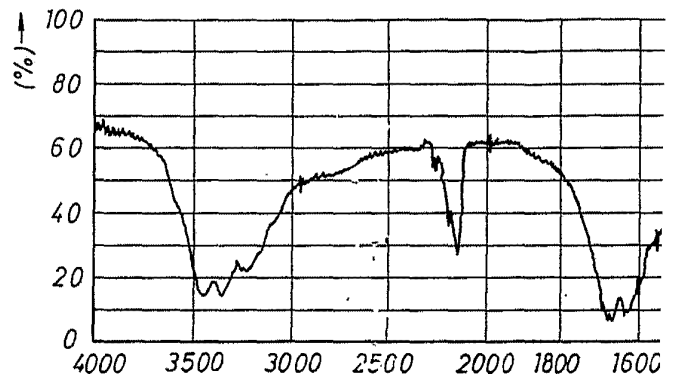
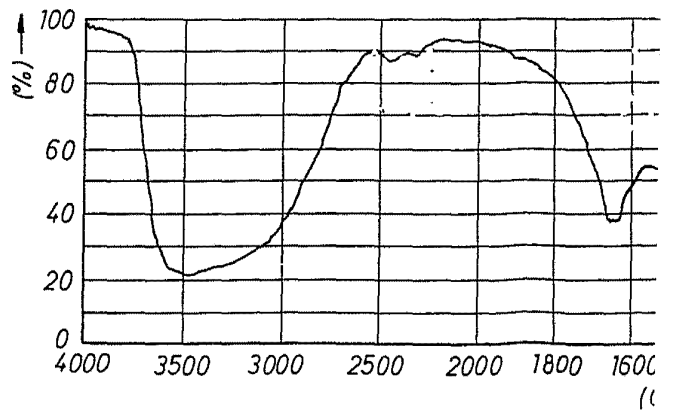
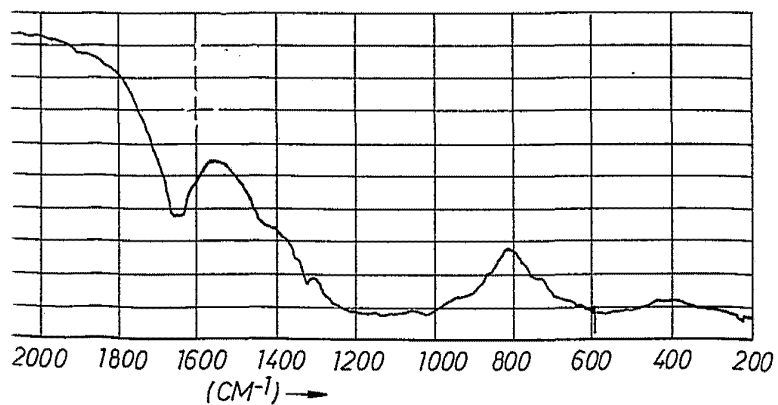
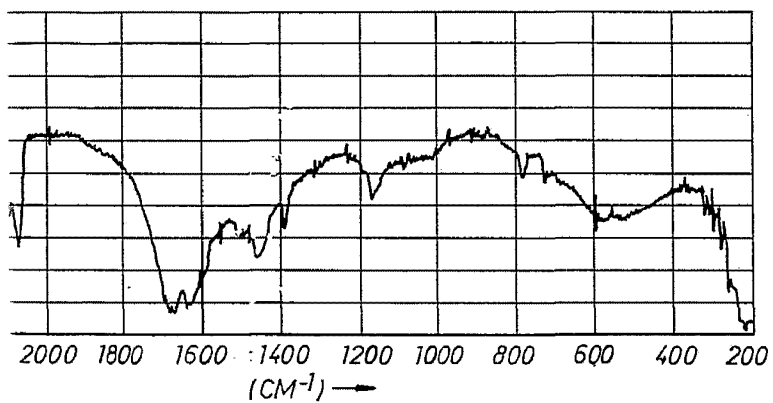
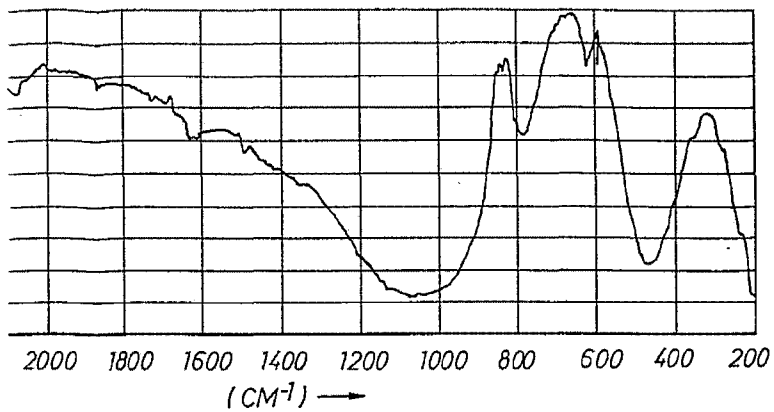


FIG. 3





Alberto de Elizabur  
Por Poder