



101284

fusión-madre compuesta de una o varias sales de metales menos preciosos que el metal a precipitar. Esta fusión madre contiene la combinación halogénica; si se trata de la elaboración de una aleación en forma de polvo, la fusión-madre puede contener dos o más combinaciones de halógeno de metales que han de ser precipitados. Por motivos prácticos y económicos se trabaja acertadamente con una fusión-madre que consiste en una mezcla de cloruro sódico y cloruro potásico.

El ánodo puede estar compuesto del metal a precipitar, o de dos o más metales si se trata de elaborar una aleación en forma de polvo. También el ánodo puede consistir (o contener) una combinación reducible del metal a precipitar, o dos o más combinaciones reducibles, si de la elaboración de una aleación en forma de polvo se trata. Además de, o de las, combinaciones reducibles, el ánodo puede también contener uno o varios medios de reducción, acertadamente mezclados con las uniones reducibles. Las combinaciones metálicas son separadas en el proceso electrolítico en metal, y un residuo en forma de gas, por ejemplo, O_2 , CO , o CO_2 .

A la expresión "metal", ahora y en lo sucesivo, le damos también la interpretación de aleaciones o combinaciones de dos o más metales; así, si más adelante hablamos de precipitación de un metal, se abarcará por esta expresión igualmente tanto la precipitación de un metal sencillo como la de una aleación. Si en lo sucesivo, se hace referencia a un ánodo que contiene un metal o se compone de él, se implica también, por consiguiente, tanto el caso de que el ánodo contiene un



181284

30 MAR. 1948

metal sencillo o consiste de él, como el caso de que contiene una aleación u otra combinación de dos o más metales o está constituido por ellos. Los componentes de aleación que deben existir en el polvo elaborado, pueden encontrarse todos en el mismo ánodo o hallarse distribuidos en dos o más ánodos. Uno o varios de ellos, pero no todos, pueden ser también aducidos de otra forma al electrolito.

Por la expresión "forma de polvo", comprendemos ahora y en lo sucesivo también las formas fácilmente pulverizables.

La expresión "forma de gas", también comprende la forma de vapor.

Con el objeto de simplificar la descripción, se trata en lo que sigue el caso especial que se emplea un solo ánodo que es de hierro, y que el electrolito es un baño de fusión de cloruro de sodio con adición de cloruro de hierro, así como el hierro en forma de polvo que se forma, ha de ser precipitado encima o al lado del cátodo. El invento, sin embargo no se limita en forma alguna a este caso particular.

Una electrolisis de la forma indicada, no se conduce sin más, en la forma deseada. Y por este motivo, se han llevado a cabo ciertas investigaciones, sobre todo, respecto a la importancia de la concentración Fe^{+2} iones en el baño (o en general de la importancia de la concentración del metal o metales a precipitar en el baño). El resultado puede verse en el diagrama presentado en el adjunto diseño; en él se toma como ordenadas la tensión del baño, y como abscisas la con-



181284

30 MAR

centración en iones Fe en el baño fundido. La curva muestra como varía la tensión del baño con la concentración de iones.

Ahora, deseamos poder trabajar en una parte definida de la curva. Si la concentración de Fe-iones en el baño es demasiado pequeña o alta, se presentan perturbaciones en el transcurso de la precipitación.

Si la concentración en iones es demasiado baja, o sea más baja que aproximadamente 0.1 %, suben la tensión del baño y el consumo específico; además, el polvo de hierro obtenido resulta de un granulado fino en extremo, que no se presta en general para fines metalúrgicos en polvo, ya que fluye más y tiene un peso por unidad de volumen escaso, que solo con muy grandes dificultades puede ser densificado.

Para evitar los citados inconvenientes, se recomienda en general, la adición de grandes cantidades de cloruro de hierro en el baño de fusión. Altas concentraciones de iones, son sin embargo desfavorables en el sentido de que el cloruro de hierro es ya inestable a temperaturas muy moderadas, y se evapora. Esto ocurre también con la mayoría de las combinaciones halogenadas de los metales de los grupos 4 a 8 del sistema periódico. A causa pues de la sublimación y descomposición se originan pérdidas considerables. Además, en general, es muy difícil la elaboración en forma pura y exenta de agua, de las combinaciones de los halógenos con los metales. Al llevarlas al baño de fusión, es corriente que una muy gran parte de ellas se sublime o se descomponga inmediatamente, consecuencia de lo cual solo una parte pequeña se



1948 181284

disuelve en el baño de fusión sirviéndole de provecho.

Puede decirse en general que, en la electrolisis, lo mismo si se realiza con una concentración de Fe-iones alta que baja, el baño de fusión se satura poco a poco con sodio, en tal cantidad que sobrepasa en límite de disolución del mismo y se precipita. Esto se explica, porque la sublimación lenta del cloruro de hierro con el baño de fusión, trae consigo una pérdida de cloro.

Para obviar los inconvenientes arriba indicados, es por tanto deseable trabajar entre los límites de una porción definida de la curva indicada en el diagrama, o en otras palabras, en regular en forma precisa la concentración Fe-iones en el baño. Ha quedado ahora demostrado que tal regulación se puede realizar introduciendo en el electrolito halógenos en forma de gas. Por halógeno se debe aquí entender, uno de los halógenos tal cual o bien combinaciones de halógenos apropiadas para este fin. Por tanto, pueden introducirse simplemente halógenos, una combinación halógeno-hidrógeno, o una combinación de halógeno de un metal a precipitar en el electrolito. En lugar de un halógeno o de una combinación de halógeno, pueden emplearse dos o más de cada clase o mezclas de halógenos y combinaciones de halógenos.

Regulando en el electrolito, la concentración de iones del metal a precipitar en la forma indicada, puede regularse el tamaño del grano del material precipitado. En ensayos con una concentración de Fe-iones entre 2 y 5 % en un baño de fusión se obtuvieron cristales grandes, bien formados, cú-



181284

bicos, muy apropiados para fines metalúrgicos en polvo. Si-
guiendo el procedimiento del presente invento, puede obtener-
se un producto, que se compone, exclusivamente o en gran par-
te, de los tamaños de grano más adecuados para fabricación me-
5 talúrgica en polvo (por ejemplo: mediante prensado y sinteri-
zación). Para fines metalúrgicos en polvo, a veces se desean
polvos que contengan tamaños de grano variados de 0,5 a 0,3
mm. de diámetro y menos. Con una concentración menor de Fe-
iones en el baño de fusión, se reduce también el tamaño de los
10 cristales precipitados. Concentraciones en iones de más de 1
a 1,5 %, no tienen en cambio como consecuencia un aumento con-
siderable del tamaño del producto precipitado.

Regulando en la forma indicada la concentración de
iones del metal a precipitar en el electrolito, puede soste-
15 nerse la tensión del baño en un valor tan bajo, que la preci-
pitación de metales menos nobles en el electrolito, por ejem-
plo sodio, o sodio y calcio se evita, pudiéndose además con-
servar la concentración de iones dentro de límites, que por
una parte quedan condicionados por el incremento de la tensión
20 del baño, y por otra por las pérdidas por sublimación. En su-
ma, la introducción de gas, hace posible una regulación muy
nivelada y suave de la concentración de iones.

La calidad del cátodo es de importancia secundaria,
Citaremos como ejemplo, que el cátodo puede estar construido
25 de acero inoxidable. A él se adhiere mejor la capa de polvo
que se precipita sobre el cátodo, que capas de polvo obteni-
das por los procedimientos corrientes. Ello es importante,



348

18 1284

cuando se pretende separar el polvo obtenido del electrolito y sobre todo de los óxidos en forma de polvo existentes en el baño de fusión o en la disolución, o de impurezas metaloideas. Además se ha observado que el grano obtenido, después del lavado y de la reducción se vuelve en extremo blando y se deja moldear fácilmente, por lo que se presta también fácilmente para la obtención de objetos prensados de gran densidad.

5 Mediante una introducción regulada pueden evitarse explosiones.

10 Si la introducción en la fusión o disolución se realiza profundamente, la absorción en general se hace más fácil, pero también puede ser conseguido el mismo resultado, si bien generalmente de forma más lenta, efectuando la introducción en un lugar más elevado de la fusión o disolución.

15 / Debido a la dependencia que existe entre la concentración de iones y la tensión del baño, la introducción del gas puede ser regulada automáticamente en función de la relación de tensión entre ánodo y cátodo, de tal forma, que al aumentar la tensión se aporta gas o se aumenta la entrada del gas. Si la aportación de gas se realiza de forma intermitente, la entrada de gas se pone en marcha si la tensión sobrepasa un valor determinado. Si la entrada de gas se efectúa en forma continua, se aumenta si pasa de un valor determinado. Esta regulación puede llevarse a cabo, mediante conocidos aparatos, que son desde luego conocidos por el perito. El gas puede ser introducido, por ejemplo, por medio de un tubo provisto de una válvula; esta válvula puede ser accionada por un

20

25



aparato influido por la tensión, que, al subir ésta, mueve la válvula o aumenta la entrada del gas.

5 La entrada de gas se regula preferentemente en forma tal que se evita una precipitación de metales que requieren mayor tensión de descarga que el metal a precipitar.

Ha quedado demostrada la conveniencia de dejar en marcha la electrolisis durante la entrada de gas, si bien puede obtenerse el mismo resultado, aunque más lentamente, si se interrumpe la electrolisis durante la entrada de gas.

10 El efecto de la introducción de gas se observa, porque baja la tensión entre ánodo y cátodo hasta alcanzar un valor determinado. En esto se basa el evitar la precipitación de metales, por ejemplo metales alcalinos, que requieren una tensión de descarga mayor que el metal a elaborar.

15 El gas puede ser introducido en el electrolito, por un tubo de un material indiferente a la acción del gas, pudiendo éste ser introducido en el electrolito en contacto, o bajo la acción de un metal a precipitar. El metal es atacado debido a la alta temperatura del proceso, siendo transportado en forma de halogenuro al electrolito. En lugar de tratarse de un metal simple puede tratarse de una aleación o de otra combinación de dos o más metales. El metal que se halla en contacto con el gas introducido, puede existir en el ánodo. Este, por ejemplo, puede ser de hierro simplemente o con-
20 tener este metal, pudiendo ser introducido el gas por un tubo de hierro. Este procedimiento puede ser realizado también sin embargo, empleando un ánodo que contenga por lo menos dos
25



181284

metales a precipitar e introduciendo el gas en el electrolito estando en contacto o bajo la acción de por lo menos uno, pero no de todos los metales que existen en el ánodo. De tal forma puede ser regulada la composición de la precipitación sobre el cátodo. Si resulta por ejemplo, que la precipitación de cierto metal se realiza en forma demasiado lenta, de esta manera puede acelerarse la precipitación de este metal. Como otro ejemplo se cita el caso, de que se trata de una elaboración que contiene tres componentes; todos estos pueden encontrarse en el ánodo, mientras que el gas es introducido por un tubo que tan solo contiene uno o dos de estos componentes. El gas puede ser introducido también por dos tubos separados de los cuales uno es de un componente y el segundo de otro.

Sin embargo, el gas puede ser también introducido, en contacto o bajo la acción de un metal que no se encuentra en el ánodo. Este por ejemplo, puede ser de hierro y el gas introducido por un tubo de cromo, con el fin de elaborar una aleación de hierro y cromo en forma de polvo.

Como se deduce de lo arriba indicado, el gas puede ser introducido por medio de un tubo que se componga de un metal simple, de una aleación de metales o de otra combinación de dos o más metales, pero puede ser introducido también por un tubo que sea o no de un metal indiferente y en el que el metal o los metales que son disueltos al contacto con el gas, están dispuestos de cualquier manera y en cualquier forma como metal o como combinación de metales.

Si el ánodo está formado de un metal, aleación de



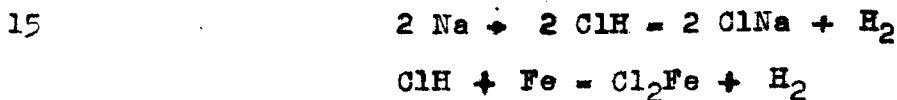
metales u otra combinación de dos o más metales, la introducción de gas puede realizarse por canales practicados en el ánodo.

5 Si se introduce halógeno en una u otra forma, sucede lo siguiente:

Si se introduce Cl_2 por un tubo de material indiferente, el cloro con el sodio forma $ClNa$. Además ataca al Fe , formando Cl_2Fe lo que puede suceder atacando al ánodo o en otra forma.

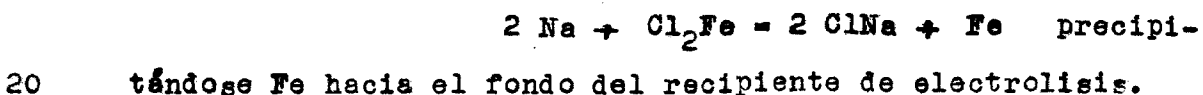
10 Si se introduce Cl_2 por un tubo de metal, éste será atacado formándose Cl_2Fe que es conducido al electrólito. El Cl_2 se liga también con el Na .

Si se introduce ClH , se realizan las siguientes reacciones:



El H_2 se evapora del baño.

Si se introduce Cl_2Fe , se realizan las siguientes reacciones:



$Cl_2Fe \rightleftharpoons Fe + Cl_2$ o sea, que Cl_2Fe es disuelto y en parte disociado.

De manera parecida se forman las ecuaciones para otros metales y otros halógenos y combinaciones de halógenos.

25 Los baños de fusión o disoluciones pueden ser neutras u alcalinas.

Como ejemplo, para las proporciones en el empleo prác-

30 MAR. 1948



181284

5 tico del invento, se indica que en la electrolisis de fusión con un electrolito que principalmente se componía de $ClNa$ y ClK y que fué sostenido a una temperatura de $750^{\circ} C.$, la tensión entre ánodo y cátodo alcanzó 4,0 voltios, con la que, como enseña la experiencia, se obtiene siempre un polvo fino y casi amorfo. Por un tubo de hierro se introdujo entonces profundamente, una corriente lenta de gas cloro en la fusión de sales. Después de la introducción de pocos litros de gas cloro, la tensión bajó hasta aproximadamente 1,9 voltios. Poco a poco subió la tensión, y después de 4 a 8 horas, cuando 10 había subido aproximadamente 0,5 voltios, se introdujo nuevamente Cl_2 durante algunos minutos, debido a lo cual la tensión volvió a caer hasta el valor inferior.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suecia, el 19 de Marzo de 1.946, bajo el Número 2474/46, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto Ley sobre Propiedad Industrial, y a los derivados de los Decretos de Moratoria del 7 de Febrero y 4 de Julio de 1947.

---- N O T A ----

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:



181284

30

48

1º. Un procedimiento para la precipitación de metales en forma de polvo, empleando un ánodo que contiene el metal a precipitar, así como un electrolito que contiene combinaciones halógenas del metal a precipitar, y que se distingue porque la concentración en iones del metal a precipitar es regulada en el electrolito por medio de halógenos que son introducidos en el electrolito en forma de gas.

2º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., que se distingue por que se introduce halógeno como tal en el electrolito.

3º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., que se distingue por que lo que se introduce en el electrolito es una combinación de halógeno e hidrógeno.

4º. Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º., que se distingue por que se introduce en el electrolito una combinación de halógeno con el metal a precipitar.

5º. Un procedimiento según uno de los puntos 1º. a 4º., que se distingue, por que el tamaño del grano del metal precipitado es graduado mediante regulación de la concentración de iones en el electrolito del metal a precipitar.

6º. Un procedimiento según uno de los puntos 1º. a 5º., que se distingue por que la introducción del gas se regula automáticamente en dependencia de la relación de tensión entre ánodo y cátodo de tal forma que se introduce gas cuando aumenta la tensión.

7º. Un procedimiento según uno de los puntos 1º. a 5º., que se distingue, por que la entrada del gas es regulada



181284

automáticamente en dependencia de la relación de tensión entre ánodo y cátodo de forma que se aumenta la entrada de gas al aumentar la tensión.

5 8°. Un procedimiento según uno de los puntos 1°. a 7°. , que se distingue por que la entrada del gas es regulada de forma que se evita la precipitación de metales que requieren mayor tensión de descarga que el metal a precipitar.

10 9°. Un procedimiento según uno de los puntos 1°. a 8°. , que se distingue, por que el gas es introducido en el electrolito por un tubo de material indiferente con relación al gas.

15 10°. Un procedimiento según uno de los puntos 1°. a 8°. , que se distingue por que el gas es introducido en el electrolito en contacto o bajo la acción de un metal a precipitar.

 11°. Un procedimiento según el punto 10°. , que se distingue por que el gas es introducido en contacto o bajo la acción de un metal de la especie que está contenida en el ánodo.

20 12°. Un procedimiento según el punto 11°. , empleando un ánodo que contiene por lo menos dos metales a precipitar y que se distingue por que el gas es introducido en el electrolito en contacto o bajo la acción de por lo menos uno pero no de todos los metales que existen en el ánodo.

25 13°. Un procedimiento según el punto 10°. , que se distingue por que el gas es introducido en el electrolito en contacto o bajo la acción de un metal que ha de ser precipita-



181284

30

do pero que no está contenido en el ánodo.

14^a. Un procedimiento según uno de los puntos 10^a. a 13^a., que se distingue por que el gas es introducido en el electrolito por un tubo de un metal a precipitar.

5 15^a. Un procedimiento según uno de los puntos 10^a. a 13^a., que se distingue por que el gases introducido en el electrolito por un tubo en el que se ha dispuesto un metal a precipitar.

10 16^a. Un procedimiento según uno de los puntos 10^a. a 13^a., que se distingue por que el gas es introducido en el electrolito por un tubo en el que está dispuesta una combinación de un metal a precipitar.

15 17^a., Un procedimiento según uno de los puntos 1^a. a 16^a., que se distingue por que el electrolito es una fusión madre que consiste por lo menos en una sal de metales que son menos preciosos que el metal a precipitar, así como por lo menos una combinación de halógenos disuelta en la fusión-madre.

20 18^a. Un procedimiento según el punto 17^a., que se distingue por que la sal madre se compone de una mezcla de cloruro de sodio y cloruro de potasio.

19^a. Un procedimiento según uno de los puntos 1^a. a 18^a., que se distingue por que el ánodo se compone por lo menos de un metal a precipitar.

25 20^a. Un procedimiento según el punto 19^a., que se distingue por que el gas es introducido por canales practicados en el ánodo.



18 128 4

21°. Un procedimiento según uno de los puntos 1°. a 17°. , que se distingue por que el ánodo contiene por lo menos una combinación reducible de un metal a precipitar.

5 22°. Un procedimiento según el punto 21°. , que se distingue por que el ánodo contiene también un medio de reducción.

23°. Un procedimiento según uno de los puntos 1°. a 22°. , que se distingue, por que se elaboran aleaciones en forma de polvo.

10 24°. Procedimientos en lo esencial como lo arriba descrito.

25°. Un procedimiento para la precipitación electrolítica de metales en forma de polvo.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, ilustrado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

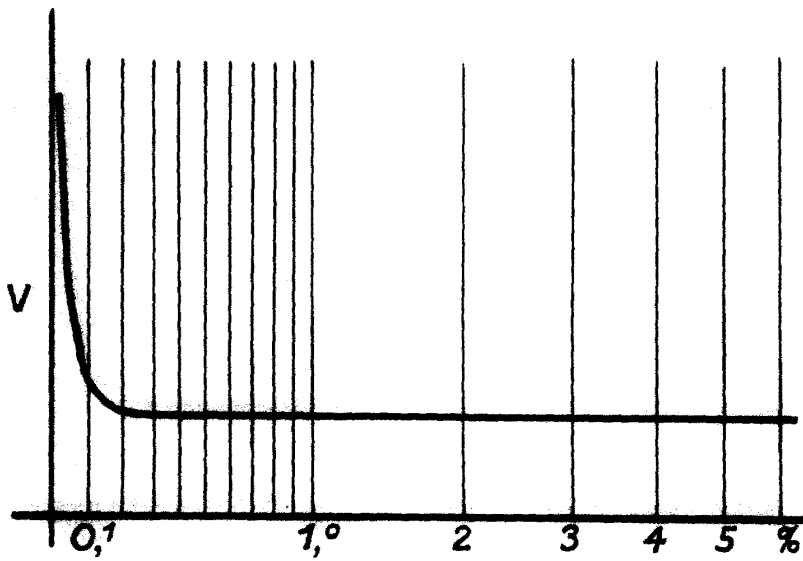
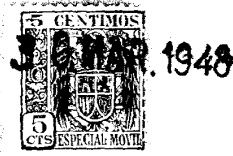
Madrid a

30 MAR. 1948

P. A.

Alberto de Eizaburu
For Peder

181284



P. A.

Alberto de Elizaburu

Por Difer

A large, stylized handwritten signature in black ink, overlapping the typed name and the 'Por Difer' text.