

AÑO 1957

Expediente nº 7118



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INVENCIÓN**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** invención por 20 años, en España

a favor de

CIBA SOCIETE ANONYME , de nacionalidad
suiza domiciliado en BASILEA (Suiza)
calle de núm.

por:

«PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PÁNCOS APROPIADOS PARA LA OBTENCIÓN ELECTROLÍTICA DEL METAL NIOBIO O TANTALO»

Nº 1932

Agente Sr. Jaime Isern Miralles



237118

237118

P A T E N T E
D E
I N V E N C I Ó N

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR BAÑOS APROPIADOS PARA LA OBTENCIÓN ELECTROLÍTICA DEL METAL NIOBIO O TÁNTALO", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- / -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar baños apropiados para la obtención electrolítica del metal niobio y tántalo.

5. En la conocida obtención electrolítica de polvo de tántalo se electroliza con un ánodo de carbón y un cátodo metálico (por ejemplo, de hierro o níquel) una masa de fusión compuesta de halogenuros alcalinos que contiene disueltos bifluoruros tales como fluortantalato de potasio (K_2TaF_7) y pentóxido de tántalo (Ta_2O_5). Como producto final de esta
10. electrólisis se forman de una parte tántalo metálico y de

237118

13



otra un gas anódico que consta principalmente de anhídrido carbónico y protóxido de carbono. En líneas generales resulta, pues, que en la electrólisis el Ta_2O_5 se descompone en tántalo metálico y oxígeno, al propio tiempo que el oxígeno reacciona con el ánodo de carbono produciendo CO_2 y CO .

- 5.
- De ello se desprende que, desde el punto de vista químico, una solución de pentóxido de tántalo o de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) con una masa de fusión salina como vehículo constituiría un baño electrolítico conveniente. Pero por dos
- 10.
- motivos las masas de fusión a base de halogenuros alcalinos no se prestan para la electrólisis de los óxidos de niobio o de tántalo. Por una parte, la solubilidad del pentóxido de tántalo en masas de fusión compuestas de halogenuros alcalinos tales como el cloruro potásico o mezclas de fluoruro potásico con cloruro potásico y/o fluoruro sódico resulta, como
- 15.
- es sabido, muy pequeña a las temperaturas que pueden considerarse en el aspecto técnico (por ejemplo 800°), de modo que al introducir mayores cantidades de óxido se originan suspensiones que impurifican el metal precipitado en el cátodo en
- 20.
- forma de aglomerado de dendritas. Los experimentos han revelado, además, que de las soluciones de óxido en una masa de fusión de halogenuro alcalino no se precipita durante la electrólisis, en el caso del niobio, niobio metálico, sino un óxido de niobio inferior, y en el caso del tántalo no tántalo metálico, sino un metal alcalino del baño diluyente fundido.

- 25.
- Por los motivos indicados resulta necesario agregar al electrólito un bifluoruro como ulterior componente; en el caso del tántalo, por ejemplo, K_2TaF_7 , y en el caso del niobio, por ejemplo, K_2NbOF_5 . Cuando el citado bifluoruro no está
- 30.
- fácilmente al alcance (como por ejemplo en la separación Nb-Ta

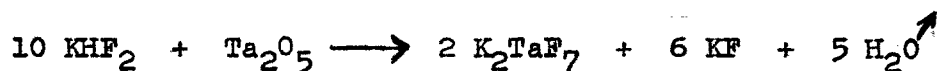


237118

5 según Marignac), sino que el producto primero o materia prima inicial es el óxido propiamente hablando, la inevitable transformación de una parte del óxido, por lo menos, en bifluoruro representa una considerable complicación, pues contra la acción del ácido fluorhídrico acuoso se necesitan aparatos especiales resistentes.

10. En el intento de evitar el empleo de ácido fluorhídrico en la preparación de estos bifluoruros, se ha logrado desarrollar métodos que permiten la preparación de baños apropiados para la electrólisis partiendo de los halogenuros alcalinos de Ta_2O_5 o Nb_2O_5 .

15. Se puede, por ejemplo, agregar a una suspensión de pentóxido de tántalo en una masa de fusión de cloruro de potasio y cloruro de sodio, en pequeñas porciones, el producto de adición del ácido fluorhídrico al fluoruro potásico (KHF_2), con lo cual se origina el bifluoruro de acuerdo con la ecuación



20. Este procedimiento conduce a masas de fusión realmente claras y electrolizables. Pero tiene el inconveniente de que la reacción se produce de modo muy violento y por lo tanto es difícil de dominar; además, se introducen cantidades innecesariamente grandes del fluoruro potásico, que es perjudicial para la electrólisis, lo cual favorece la tendencia del baño resultante al efecto anódico por causa de la concentración de fluoruro demasiado elevada.

25. Ahora bien, se ha descubierto que pueden prepararse de manera sorprendentemente sencilla masas de fusión útiles



237

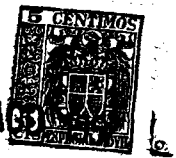
5. y apropiadas para la precipitación electrolítica de niobio o tántalo si se trata con ácido clorhídrico gaseoso o con halogenuros amoniacaes, en especial cloruro o fluoruro de amonio, una suspensión de pentóxido de niobio o pentóxido de tántalo en masa de fusión de halogenuro alcalino que contenga fluoruro, la cual suspensión no sea sin embargo apropiada de por sí a la precipitación electrolítica de niobio y tántalo.

10. En calidad de masas de fusión fluoruradas se puede recurrir en el procedimiento que presentamos a las masas de fusión que contienen de preferencia fluoruro alcalino, y en especial fluoruro potásico, como por ejemplo una masa de fusión compuesta exclusivamente de fluoruro potásico o de masas de fusión binarias compuestas de fluoruro potásico con otros halogenuros alcalinos como el cloruro potásico, el cloruro sódico o el fluoruro sódico, y además masas de fusión tales que
15. además del fluoruro potásico contengan varios halogenuros alcalinos. Se emplea con ventaja una masa de fusión compuesta de fluoruro de potasio y de sodio cuyo eutéctico se funde alrededor de 700°.

20. Para la preparación de las suspensiones de óxidos de los metales niobio y tántalo empleadas como materias iniciales en el procedimiento que exponemos, se incorporan a las masas de fusión fluoruradas que hemos detallado pentóxido de niobio o pentóxido de tántalo. De preferencia se agregan a las
25. masas calientes los pentóxidos en forma de polvo; pero también se pueden mezclar los pentóxidos con los halogenuros alcalinos empleados para la obtención de las masas de fusión y calentar las mezclas obtenidas a la temperatura de fusión de los halogenuros alcalinos. Lo más conveniente es emplear pentóxido seco, para que no haya que extraer de la masa de fusión cantida-
30.

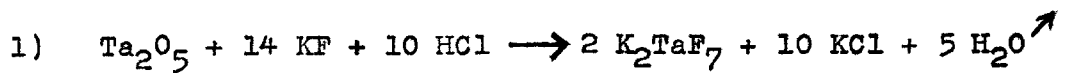
237118

73 AGO

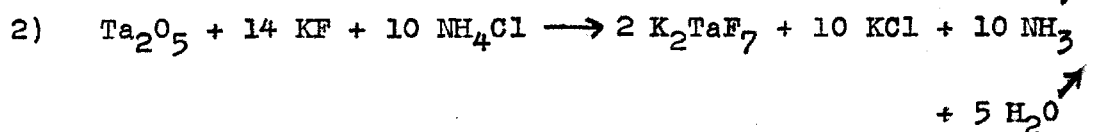


des de agua demasiado grandes antes del tratamiento a que se la somete conforme a este invento. Las cantidades de pentóxido que pueden emplearse varían dentro de amplios límites. Lo más conveniente es escoger una cantidad de pentóxido tal, que después del tratamiento conforme a este invento resulte directamente un baño apropiado para la obtención de niobio o tántalo metálicos y electrolizables. Se obtienen por lo general buenos resultados con suspensiones que contengan 1/2 a 2/3 partes de pentóxido, aproximadamente, por 1 parte de masa de halogenuro alcalino.

El tratamiento conforme a este invento a que se someten las suspensiones de uno de los pentóxidos de los metales niobio o tántalo en masas de fusión halogenuro-alcalinas fluoruradas (suspensiones que han de servir de materia inicial), se efectúa de preferencia a temperatura elevada, para que el agua que se forma durante la reacción salga en forma de vapor de agua. De preferencia se efectúa el tratamiento a una temperatura que corresponda por lo menos a la temperatura de fusión del halogenuro alcalino. En caso de emplear una masa de fusión de fluoruro potásico, la reacción del pentóxido de tántalo con HCl puede representarse por la siguiente ecuación



mientras que con cloruro amónico la reacción puede esquematizarse por la ecuación





237118

- Se desprende de ello que se necesita un equivalente de ácido clorhídrico o de cloruro amónico, teóricamente, para transformar completamente en bifluoruro 1 equivalente de pentóxido. Pero no es indispensable que se transforme todo el pentóxido presente en la masa de fusión. El tratamiento que es objeto de este invento debe proseguirse solamente hasta que las suspensiones que constituyen la materia inicial se haya vuelto claras y que cerca del 50% del óxido existente al principio se haya transformado en sal doble. El pentóxido de niobio y en pentóxido de tántalo no se comportan exactamente igual durante el tratamiento: alrededor de los 800° las suspensiones del primero se vuelven ya claras cuando teóricamente se ha transformado 1/6 del óxido en K_2NbF_7 , mientras que en las suspensiones de pentóxido de tántalo debe existir aproximadamente un 50% de óxido en forma de K_2TaF_7 para que la suspensión se vuelva clara. Estas diferencias procederían de la fuerte tendencia del niobio a la formación de oxihalogenuros. Pero la claridad de la masa de fusión no basta para hacerla electrolizable, en el caso del niobio. Debe proseguirse el paso del HCl, como en el caso del tántalo, hasta que cerca del 50% del óxido esté transformado en K_2NbF_7 , si se quiere obtener una masa de fusión prácticamente utilizable para la obtención del metal por electrólisis. Lo mismo vale decir del caso en que se emplee cloruro amónico en lugar de ácido clorhídrico para el tratamiento de la suspensión de pentóxido.

En lugar del cloruro amónico puede emplearse igualmente con buenos resultados el fluoruro correspondiente. Lo más conveniente en este caso es emplear un exceso de cloruro o fluoruro amónico, o sea más cloruro o fluoruro amónico que para la reacción con el pentóxido presente en la mezcla inicial.



237113 AGO. 1957

Una vez realizada la transformación puede separarse la sal amónica excedente junto con el agua y el amoníaco formados durante la reacción y que constituyen residuo, mediante la elevación de la temperatura.

5. Si se emplea cloruro o fluoruro amónico, el tratamiento objeto de este invento se efectúa preferentemente mezclando los componentes de la masa de fusión fluorurada (halogenuros alcalinos y pentóxido de niobio o de tántalo) con la sal amónica y calentando la mezcla justamente por debajo del punto de sublimación de la sal amónica hasta que el desarrollo de amoníaco remita manifiestamente; entonces puede expulsarse la sal amónica excedente, así como el agua y amoníaco residuales que se han originado durante la reacción, mediante calentamiento a temperaturas elevadas, por ejemplo de 700 a 900° aproximadamente. Por este método se obtienen igualmente masas de fusión electrolizables y flúidas.
- 10.
- 15.

El procedimiento de acuerdo con este invento puede efectuarse en cualquier clase de recipientes compuestos de materiales resistentes a las masas de fusión fluoruradas (por ejemplo, grafito o platino), y de preferencia en el electrolizador.

20.

Por el procedimiento que exponemos se obtienen con materias iniciales sencillas y fáciles de obtener (halogenuros alcalinos y pentóxidos de niobio y tántalo), mediante un tratamiento con ácido clorhídrico o su sal amónica sorprendentemente simple, baños electrolíticos que se prestan admirablemente a la obtención de los metales niobio o tántalo por la fusión electrolítica.

25.

30. En los ejemplos que presentamos a continuación, se entenderá que con "partes" significamos "partes en peso" y



237118

con "porcentajes" significamos "porcentajes en peso", en tanto no se indique expresamente otra cosa. Las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

5. En un crisol de grafito se fusionó una mezcla de 26 partes de fluoruro potásico (KF) y 12 partes de fluoruro sódico (NaF) y se suspendieron en ella a una temperatura aproximada de 700° , 20 partes de pentóxido de tántalo (Ta_2O_5). En la suspensión resultante se introdujo durante $3\ 1/2$ horas, por medio de un tubo de grafito, gas clorhídrico a una velocidad de 100 ml por minuto.

El análisis reveló un contenido de cloro en la masa de fusión de 8.7 moles por mol de óxido, o sea una transformación en K_2TaF_7 de 87%.

15. Después de agregarle 130 partes de una pasta de KCl y NaCl (KCl:NaCl = 1:1), la masa de fusión fue electrolizada en un crisol de grafito conectado como ánodo y con una varilla central de níquel en función de cátodo. Se comportó igual que un electrólito preparado con empleo de K_2TaF_7 , o sea que proporcionó un polvo de tántalo de buena pureza.

20. De la misma manera se preparó una masa de fusión a base de niobio y se la sometió a la electrólisis. Ni por el comportamiento ni por el producto no se diferenció del electrólito compuesto con empleo de K_2NbOF_5 .

E J E M P L O 2.

25. Se compuso la suspensión en la misma forma que en el ejemplo 1 y se la trató durante dos horas en una corriente de HCl a la velocidad de 100 ml por minuto. Después del tratamiento, el análisis de la clara masa de fusión reveló un contenido de 6.9 moles de cloruro por mol de óxido, o sea un

30.



237118

69% de transformación de Ta_2O_5 en K_2TaF_7 . También esta masa de fusión se comportó, en la electrólisis después de diluirla con una masa de NaCl-KCl 1:1, como una masa compuesta con K_2TaF_7 y Ta_2O_5 .

5. EJEMPLO 3.

Se tritularon finamente 57 partes de fluoruro potásico, 25 partes de fluoruro sódico y 70 partes de cloruro amónico con 48 partes de Ta_2O_5 y se calentaron en un crisol de grafito hasta justamente por debajo del punto de sublimación del cloruro amónico (335°), durante el tiempo necesario para que el desprendimiento de amoníaco remitiera en forma manifiesta (o sea, cerca de una hora). A continuación se expulsó el cloruro amónico excedente, el amoníaco residual y el vapor de agua calentando hasta 800° . La parte remanente se volvió de este modo flúida y clara. Durante toda la operación se mantuvo cubierto el crisol y se le introdujo un rápido flujo de nitrógeno para lavarlo.

Después de eliminar el cloruro de amonio excedente y el agua y el amoníaco originados durante la reacción, el aumento de peso de la masa de fusión (referido al peso de las porciones de pentóxido de tántalo, fluoruro potásico y fluoruro sódico de la mezcla inicial) demostró un grado de desintegración de 80% aproximadamente. La masa de fusión obtenida de este modo se sometió a la electrólisis: su comportamiento fue el mismo de un electrólito compuesto con cloruro alcalino, K_2TaF_7 y Ta_2O_5 .



237118

5. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios, tiempos y temperaturas más adecuados, así como con los porcentajes más convenientes, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza número 36.519 del 14 de Agosto de 1956.

15. 1. Procedimiento para preparar baños apropiados para la obtención electrolítica del metal niobio o tántalo, caracterizado por tratar con ácido clorhídrico gaseoso o halogenuros amónicos una mezcla de pentóxido de niobio o de tántalo en halogenuros alcalinos fluorurados.

20. 2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por calentar una mezcla de pentóxido de niobio o de tántalo, cloruro amónico y por lo menos un halogenuro alcalino fluorurado hasta debajo del punto de sublimación del cloruro amónico y, una vez realizada la transformación, aumentar la temperatura hasta encima del punto de fusión del halogenuro alcalino empleado, a fin de eliminar la sal amónica excedente.



237118

3. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado por tratar con ácido clorhídrico gaseoso una suspensión de pentóxido de niobio o tántalo en halogenuros alcalinos fluorurados, fundidos.
5. 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por emplear mezclas que contengan fluoruro potásico.
10. 5. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por proseguir el tratamiento hasta que haya reaccionado por lo menos un 50% aproximadamente del pentóxido que existía en la masa de fusión antes de iniciarse la operación.
15. 6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por emplear en concepto de halogenuros alcalinos aquellos que presenten un peso molecular máximo de 75, de preferencia cloruros o fluoruros de sodio y/o potasio.
20. 7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por partir de mezclas que contengan 1/2 a 2/3 partes de pentóxido por 1 parte de halogenuro alcalino fluorurado.
8. Procedimiento para preparar baños apropiados para la obtención electrolítica del metal niobio o tántalo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de once hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 13 de Agosto de 1957

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

P.a.

JAIMES BERNARDINI
P. F.
a m y

tr: S.B.
mo/mr.