



P.- 34.520
AJH /2189

337240

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

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

formulada el 24 de Febrero de 1967, con el nº 337.240

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de ALUMINIUM LABORATORIES LIMITED, entidad canadiense, establecida en 1, Place Ville Marie, Montreal, Quebec, Canadá,

por:

" UN METODO PARA DESTILAR DICLORURO DE CADMIO,
CALCIO, COBALTO, FLOMO, MAGNESIO, MANGANESO,
NIQUEL O CINC "

Esta invención se refiere a métodos para destilar cloruros metálicos, y a una clase de cloruros complejos que constituyen compuestos intermedios en tal destilación.

5 En ciertos procedimientos de recuperar metales a partir de menas de óxidos o de sulfuros, los compuestos metálicos se convierten en cloruros, que se extraen y concentran; los cloruros purificados y concentrados pueden



ser por sí mismos el producto final del procedimiento, o pueden ser convertidos en metales elementales por medio de procedimientos conocidos.

La extracción satisfactoria de cloruros de metales a partir de menas cloradas ha sido hasta ahora de difícil consecución. La separación de los cloruros puede llevarse a cabo por lixiviación acuosa, pero esta lixiviación lleva consigo el inconveniente de lavar y filtrar grandes cantidades de mena clorada. Alternativamente, los cloruros pueden destilarse; pero la destilación de cloruros a partir de menas por métodos convencionales requiere condiciones de elevada temperatura, ya que la volatilización de la mayoría de los cloruros metálicos sólo tiene lugar ordinariamente, a temperaturas próximas a sus puntos de ebullición, o superiores.

La presente invención proporciona un método para destilar cloruros de metales, incluso a partir de materiales que contienen a estos cloruros aún en cantidades muy pequeñas, a temperaturas notablemente más bajas que sus puntos de ebullición.

Se ha descubierto ahora que ciertos cloruros de metales pueden destilarse a temperaturas muy inferiores a sus puntos de ebullición normales, en presencia de cloruro de aluminio (Cl_3Al) gaseoso o de cloruro férrico gaseoso (Cl_3Fe). Los cloruros que pueden ser destilados de este modo incluyen los cloruros de metales divalentes en general, por ej. los dicloruros de cadmio, calcio, cobalto, plomo, magnesio, manganeso, níquel y cinc. Estos cloruros de metales pueden ser destilados en presencia de cloruro de aluminio gaseoso o cloruro férrico gaseoso a temperaturas



de entre 400 y 700°C (y también hasta unos 900°C, en el caso de destilación en presencia de cloruro férrico gaseoso), mientras que los puntos de ebullición normales de los cloruros mencionados anteriormente excepto el cloruro de zinc, que hierve a aproximadamente 732°C) varían desde aproximadamente 950°C para el cloruro de plomo hasta aproximadamente 2000°C para el cloruro de calcio.

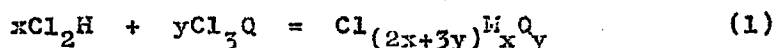
Así pues, una masa o cantidad de material, preferiblemente en forma finamente dividida, que contiene un cloruro de metal divalente, puede calentarse hasta 400-700°C en contacto con una corriente de cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos. El cloruro de metal divalente es absorbido en la corriente de cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos, y es llevado en ella a un espacio o zona de condensación, en el que los cloruros divalentes y trivalentes (de aluminio o férrico) se separan por condensación fraccionada. Alternativamente, la separación se lleva a cabo por condensación seguida de redestilación fraccionada, o por otro procedimiento convencional. De esta manera, el cloruro de metal divalente es extraído de la masa de material en el que se suministra, y se recupera en forma pura, anhidra y concentrada.

Se ha comprobado que la destilación del cloruro divalente, en el método de la presente invención, se lleva a cabo por reacción del cloruro divalente con el tricloruro de aluminio o tricloruro férrico gaseoso, para formar uno o más cloruros complejos gaseosos, que tienen una estructura molecular que consta de una o más moléculas del cloruro divalente y dos o más moléculas del cloruro trivalente. Se cree que la ecuación general de estas reacciones

337240



es



en la que

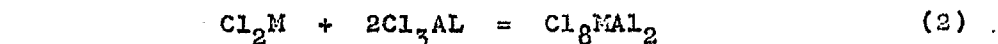
M es el metal divalente del dicloruro;

5 Q es el aluminio o hierro trivalente;

x es un número entero igual a 1, o mayor; 1

y es un número entero igual a 2, o mayor.

Cuando se emplea cloruro de aluminio, la destilación del cloruro divalente se lleva a cabo por reacción en la que forma un cloruro complejo, que, según se cree, contiene dos moléculas de cloruro de aluminio por una molécula de cloruro divalente, y también se cree que esta reacción transcurre según la ecuación.



15

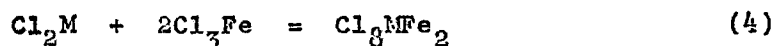
Por lo menos algunos cloruros divalentes reaccionan con el cloruro de aluminio, formando un cloruro complejo que al parecer contiene tres moléculas de cloruro de aluminio; se cree que esta segunda reacción es



20

En el caso del cloruro férrico, la destilación del cloruro divalente, implica, al parecer, una reacción única en la que se forma un complejo que contiene dos moléculas de cloruro férrico y una de cloruro divalente, según la ecuación

25



Los cloruros complejos así producidos son compuestos intermedios en el método de la presente invención, y son fácilmente dissociables (por ejemplo por condensación

30



fraccionada u otro procedimiento de fraccionamiento), produciendo los cloruros de metales divalentes en forma pura anhidra.

Por consideración de las constantes de equilibrio para su formación, se deducen propiedades y características adicionales de los cloruros complejos. Las constantes de equilibrio de las reacciones (2) y (4) anteriores están definidas, respectivamente, por las relaciones

$$K_{Cl_2^MAl_2} = \frac{p_{Cl_2^MAl_2}}{p_{Cl_2}^2 p_{Al}} \quad (5)$$

$$K_{Cl_2^2Fe_2} = \frac{p_{Cl_2^2Fe_2}}{p_{Cl_2}^2 p_{Al}} \quad (6)$$

(en las que cada uno de los factores p representa la presión parcial del gas indicado por la fórmula subscripta a cada p), suponiendo en todos los casos que la actividad del cloruro divalente Cl_2M es la unidad. En la Tabla siguiente se indican los valores determinados experimentalmente de estas constantes de equilibrio para la formación de los cloruros complejos indicados, a una temperatura de reacción de 500°C, con cloruros de metales divalentes particulares, juntamente con los puntos de ebullición de los cloruros divalentes:

337240



Cloruro divalente	$K_{Cl_3MAI_2} (mm^{-1})$	$K_{Cl_3MFe_2} (mm^{-1})$	$K_{Cl_3MFe_2}$	Punto de ebullición del cloru- ro divalente
Cl_2Mg	15×10^{-4}	-	-	1.418°C
Cl_2Ca	$3,2 \times 10^{-4}$	-	-	2.000
Cl_2Ma	10×10^{-4}	76×10^{-4}	7,6	1.231
Cl_2Co	15×10^{-4}	105×10^{-4}	7,0	1.025
Cl_2Ni	$2,4 \times 10^{-4}$	20×10^{-4}	8,3	970
Cl_2Cd	1	110×10^{-4}	-	970

10 Haciendo referencia a la anterior Tabla, se ob-
servará que para cinco cloruros divalentes, con puntos de
ebullición que varían a lo largo de un intervalo de apro-
ximadamente 1.000°C, las constantes de equilibrio para for-
mar Cl_3MAI_2 se diferencian en menos de un factor de 7; pa-
15 ra cuatro cloruros divalentes, las constantes de equili-
brio para formar Cl_3MFe_2 se diferencian en una cantidad
similar. En particular, las constantes de equilibrio no
muestran dependencia de los puntos de ebullición de los
cloruros divalentes. Como el punto de ebullición de un
20 cloruro divalente es una medida de la dificultad de extraer
una molécula del retículo cristalino, y es obvio que ésta
varía mucho desde el cloruro de níquel o de cadmio hasta
el cloruro de calcio, puede sacarse la conclusión de que
25 la unión del ión metálico al complejo ha de ser muy simi-
lar a la que tiene en el retículo sólido; de otro modo, la
estabilidad de los cloruros complejos variará paralelamen
te a las presiones de vapor de sus respectivos cloruros di-
valentes constituyentes. Se observará también que en el
30 equilibrio para la formación de ambos complejos, de alumi-

337240



nio y férrico, han sido determinadas, las estabilidades de los complejos Cl_3MFe_2 y Cl_3MAl_2 varían muy similarmente, como se demuestra por la relación constante (+10%) de sus constantes de equilibrio; esto indica otra vez que el enlace en los dos conjuntos de complejos (es decir, de aluminio y férrico) es el mismo.

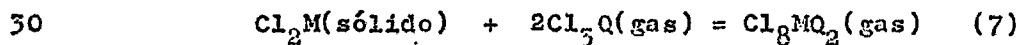
Se ha determinado también que los calores de formación de los varios cloruros complejos de aluminio y férricos son sustancialmente idénticos. Para los complejos de cloruro de aluminio, el calor medio de formación H es -16.750 ± 520 cal. (error típico); para los complejos de cloruro férrico, el valor medio de H es -17.400 ± 780 cal. Las entropías de formación de los complejos de cloruro de aluminio y de cloruro férrico, no obstante, se diferencian de modo significativo de $-23'3 \pm 1'5$ cal/grado para los complejos de cloruro de aluminio y de $-19'7 \pm 1'9$ cal/grado para los complejos de cloruro férrico. La diferencia de $3'6$ cal/grado corresponde al valor $R \ln 6$. Este factor de 6 es muy parecido a la relación de las constantes de equilibrio dadas en la Tabla 1, e indica que las diferencias de estabilidad entre los complejos de cloruro de aluminio y cloruro férrico se deben a diferencias de entropías.

Aunque el procedimiento de destilación de la presente invención se lleva a cabo preferiblemente a $400-700^{\circ}C$, o hasta $900^{\circ}C$, en el caso del gas de cloruro férrico, los valores representan un intervalo práctico o preferido de temperaturas de trabajo, y tiene lugar una destilación significativa a temperaturas tanto inferiores como superiores a este intervalo. No obstante, un intervalo es especialmente ventajoso de temperaturas de trabajo para la



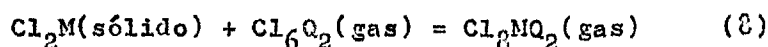
destilación de los cloruros divalentes con gas de cloruro
 es de 550 a 700°C (prefiriéndose de modo particular las
 temperaturas superiores a 600°C para conseguir buenas ve-
 locidades de reacción). Un intervalo de temperaturas es-
 5 especialmente preferido para la destilación de cloruros di-
 valentes con cloruro férrico gaseoso es de 600 a 900°C, ha-
 biéndose comprobado que las relaciones molares más altas
 de metal divalente a metal trivalente (aluminio o hierro)
 en el destilado condensado (o sea, incluyendo tanto el clo-
 10 ruro divalente como el cloruro trivalente) se consiguen a
 temperaturas dentro de estos intervalos respectivos. Como
 se comprenderá, las relaciones molares a que se ha aludido
 son una medida de la eficiencia de la operación de destila-
 ción, por que indican el número de moles de cloruro diva-
 15 lente destilado por mol de cloruro trivalente gaseoso.

Se cree que las elevadas relaciones molares
 M/Al y M/Fe a temperaturas de destilación en los inter-
 valos especialmente preferidos están relacionadas con el
 hecho de que tanto el cloruro de aluminio como el cloruro
 20 férrico se dimerizan en estado gaseoso, es decir forman,
 respectivamente, los complejos Cl_6Al_2 y Cl_6Fe_2 , y que, por
 lo tanto, la corriente de cloruro de metal trivalente gaseo-
 so, en la que se destila el cloruro divalente, tiene un
 cierto contenido de dímero de cloruro trivalente. El ca-
 25 lor de dimerización del tricloruro gaseoso es mayor que el
 calor de formación de los cloruros complejos gaseosos a que
 se ha aludido anteriormente por reacción con cloruro de me-
 tal trivalente gaseoso monomérico. Esto significa que,
 aunque para la reacción





H es negativo, para la reacción



H es positivo. Así pues, la constante de equilibrio de la reacción (7) disminuye a medida que aumenta la temperatura de destilación, mientras que la de la reacción (8) disminuye al disminuir la temperatura, y la presión parcial de los cloruros complejos Cl_8MQ_2 pasa por un máximo a aproximadamente la temperatura a la que se disocia el dímero Cl_6Q_2 . Aunque la temperatura a la que se alcanza este máximo varía en cierto grado, según los cloruros particulares implicados y las condiciones de trabajo empleadas (especialmente la presión), este máximo se encuentra generalmente a temperaturas situadas en los intervalos preferidos antes mencionados.

Se ha comprobado además que aunque, como se indica en la Tabla I anterior, la constante de equilibrio de la formación del complejo de cloruro férrico de un cloruro divalente particular es mayor que la de la formación del correspondiente complejo de cloruro de aluminio, lo que indica mayor estabilidad del complejo de cloruro férrico, las relaciones molares máximas de metales divalentes a metales trivalentes alcanzables en condiciones óptimas de temperatura son superiores para el cloruro de aluminio que para el cloruro férrico; es decir, el cloruro de aluminio es un agente de destilación más eficiente. Se cree que esto es debido al hecho de que el dímero de cloruro de aluminio se disocia en mayor grado que el dímero de cloruro férrico, de modo que la presión de vapor del cloruro de aluminio monomérico es mayor que la del cloruro férrico monomérico, y en parte también al hecho de que el cloruro de aluminio forma



más de un cloruro complejo al menos con algunos cloruros divalentes (como se indica en la ecuación 3 anterior), mientras que, al parecer, el cloruro férrico forma un único complejo.

5 Además, se ha comprobado que la eficiencia de destilación del cloruro de aluminio (medida por la relación molar M/Al) puede aumentarse realizando la destilación a presiones superiores a la atmosférica (incluso hasta, por ejemplo 2 atmósferas, o superiores), al parecer a causa en parte de que la formación del segundo cloruro complejo (representada por la ecuación 3) es favorecida a estas presiones elevadas. Sin embargo, en el caso de la destilación con cloruro férrico, el aumento de la presión de trabajo a más de 1 atmósfera no parece causar una mejora importante en la eficiencia de destilación.

10

15

Aunque el método de la invención ha sido explicado anteriormente tal y como se utiliza en la destilación de un único cloruro de metal divalente, también es posible llevar a cabo la destilación simultánea de dos o más de tales cloruros divalentes a partir de una masa o cantidad de material. Según esto, la corriente gaseosa contiene cloruros complejos de cada uno de los cloruros de metales divalentes destilados. Estos cloruros pueden ser separados individualmente de la corriente gaseosa por medio de una destilación fraccionada adecuada u otro procedimiento de fraccionamiento.

20

25

Otras características y ventajas de la invención se deducirán de los siguientes ejemplos específicos de destilación de cloruros divalentes (en los que todos los valores de presiones están expresados en milímetros de mercurio).

30



rio), juntamente con los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 es un gráfico en el que se representan logarítmicamente las constantes de equilibrio para la formación de cloruros complejos del tipo Cl_3MAl_2 , frente al inverso de la temperatura absoluta.

La figura 2 es un gráfico en el que se representan los valores de una segunda constante determinada para las operaciones de destilación que implican la formación de un segundo cloruro complejo del tipo $Cl_{(2x+9)}M_xAl_3$, en función del inverso de la temperatura absoluta.

La figura 3 es un gráfico en el que se representan logarítmicamente las relaciones molares de manganeso o aluminio en la destilación con cloruro de aluminio del cloruro manganeso, en función del inverso de la temperatura absoluta, para destilaciones a una presión total de 1 atmósfera.

La figura 4 es un gráfico en el que se representan estas últimas relaciones molares de la misma forma que en la figura 3, para destilaciones a una presión total de 2 atmósferas. En ambas figuras \bar{n} significa: Total.

La figura 5 es un gráfico en el que se representan logarítmicamente las constantes de equilibrio de la formación de cloruros complejos del tipo Cl_3MFe_2 , en función del inverso de la temperatura absoluta, y

La figura 6 es un gráfico en el que se representan logarítmicamente las relaciones molares de manganeso a hierro en la destilación con cloruro férrico de cloruro manganeso, en función del inverso de la temperatura absoluta.

337240

E J E M P L O I



Se preparó cloruro manganoso anhidro (Cl_2Mn) calentando $\text{Cl}_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en un tubo de ensayo Pyrex, mezclado con un exceso de cloruro de amonio, que sirvió para evitar la hidrólisis.

Después se llevó a cabo la destilación del cloruro manganoso según la presente invención en una porción horizontal de un tubo de vidrio Pyrex de 9 mm. de diámetro, que tenía una curvatura en forma de U que se prolongaba hacia abajo a poca distancia de uno de los extremos, y otra extensión horizontal alargada después de la curvatura. Se introdujo cloruro manganoso anhidro granular en la curva en forma de U. Una vez expulsado del tubo el vapor de agua, se colocó polvo de cloruro de aluminio en el extremo corto del tubo, que después se cerró herméticamente, quedando abierto el extremo largo.

La curva en forma de U se calentó en un horno para mantener esta parte del tubo a una temperatura constante de 400°C . El cloruro de aluminio situado en el extremo corto del tubo fué sublimado por aplicación de calor, desprendiendo cloruro de aluminio gaseoso, que avanzó a lo largo del tubo, y a través de la curva en forma de U, en la que se puso en contacto con el cloruro manganoso sólido. El cloruro manganoso fué destilado en la corriente de gas de cloruro de aluminio por medio de la formación de cloruros complejos gaseosos, y fué transportado con la corriente de cloruro de aluminio gaseoso hasta la parte no calentada del tubo, en la que condensaron todos los cloruros metálicos, incluyendo tanto el cloruro de aluminio que no había reaccionado como los cloruros complejos.

337240



Una vez finalizada esta operación de destilación, la parte de aguas abajo del tubo, que contenía el condensado, fué separada, y el condensado se fraccionó en una corriente lenta de argón, con lo que se separaron los constituyentes de cloruro de aluminio y de cloruro manganeso; como el cloruro de aluminio es más volátil, fué transportado a lo largo del tubo más adelante que el cloruro manganeso, de tal modo que los dos cloruros condensaron finalmente en zonas distintas o separadas. En esta operación de fraccionamiento, el argón se hizo pasar lentamente a través del tubo mientras el tubo era calentado con un quemador de gas, controlándose el calentamiento de modo que el destilado fuese calentado justamente lo suficiente para expulsar el cloruro de aluminio del destilado (el cloruro de aluminio sublima a 1819C). La parte del tubo que contenía el cloruro de aluminio se desprendió después de la parte que contenía el cloruro manganeso; se pasó cada una de las partes, se lavó (para eliminar el cloruro), se secó y se pesó de nuevo, para determinar las proporciones relativas, en peso, de cloruro de aluminio y cloruro manganeso en el condensado. A partir de aquí se determinó la relación molar de manganeso a aluminio $\frac{(Mn)}{(Al)}$ en la corriente gaseosa que salía de la curva de forma de U.

En el procedimiento precedente, la presión total en la curva en forma de U era de 1 atmósfera, ya que el extremo largo del tubo permaneció abierto; así pues, la presión en el tubo se determinó midiendo la presión atmosférica con un barómetro. El procedimiento se repitió, también a una temperatura de destilación de 400°C, a otras presiones, tanto inferiores como superiores a la atmosférica, es-



tableciéndose estas presiones diferentes a la atmosférica conectando el extremo largo del tubo a una bomba de agua para reducir la presión en el tubo, o a una fuente de gas argón para aumentar la presión en el tubo, midiéndose la presión en cada caso con un manómetro de mercurio. Se hizo una segunda serie de ensayos, también bajo condiciones variables de presión total, a una temperatura de destilación de 500°C; y se hizo una tercera serie de ensayos a una temperatura de destilación de 600°C. El cloruro manganeso situado en la curvatura en forma de U del tubo estaba en estado sólido a todas estas temperaturas de destilación. Los resultados de cada uno de estos ensayos se exponen en la Tabla siguiente, en la que se dan la temperatura y la presión total (p_{total}) en el tubo, y la relación molar de manganeso a aluminio en el concentrado producido, determinadas experimentalmente, juntamente con los valores calculados de la presión parcial del cloruro de aluminio y de los cloruros complejos formados, y también la relación entre esta última presión parcial y el cuadrado de la primera:

337240



	Temp. (°C)	P _{total}	Mn/Al	P _{Cl₃Al}	P' _{Cl₈MnAl₂}	P' _{Cl₈MnAl₂} /P ² _{Cl₃Al}
	400	745	0,0360	70,9	51,1	102 x 10 ⁻⁴
	400	745	0,0360	70,9	51,1	102
5	400	1465	0,0428	100,2	121,1	121
	400	344	0,0291	47,4	18,6	83
	400	199	0,0253	35,3	9,2	74
	500	753	0,0605	232	77,1	14,3 x 10 ⁻⁴
	500	753	0,0590	232	75,1	13,9
10	500	1172	0,0698	298	143	16,1
	500	1472	0,0765	337	199	17,6
	500	352	0,0494	147	27,6	12,8
	500	199	0,0429	101	12,7	12,4
	600	758	0,0818	454	86,9	4,22 x 10 ⁻⁴
15	600	758	0,0822	454	87,3	4,24
	600	348	0,0592	254	26,2	4,06
	600	197	0,0459	159	10,8	4,24
	600	1168	0,0970	609	168	4,51
	600	1484	0,110	707	249	4,97

20 Con los datos anteriores se calcularon las constantes de equilibrio de la formación de cloruros complejos en la destilación del cloruro manganoso. Como el cloruro manganoso estaba en estado sólido a todas las temperaturas de destilación, y por tanto tenía una actividad

25 igual a la unidad, la constante de equilibrio $K_{Cl_8MnAl_2}$ de la formación del cloruro complejo Cl_8MnAl_2 según la ecuación de reacción (2) anterior estaba definida por la relación

30

$$K_{Cl_8MnAl_2} = \frac{P_{Cl_8MnAl_2}}{P_{Cl_3Al}^2} \quad 337240$$



en la que $P_{Cl_3MnAl_2}$ era la presión parcial real del complejo Cl_3MnAl_2 .

Para determinar la constante de equilibrio se calcularon en primer lugar los valores de las presiones parciales y las relaciones dados en la Tabla precedente, a partir de los valores determinados de la presión total, la temperatura y la relación Mn/Al en el condensado, para cada uno de los ensayos de destilación. La presión total, P_{total} , se relacionó con las presiones parciales por la ecuación:

$$P_{total} = P_{Cl_3Al} + P_{Cl_6Al_2} + P'_{Cl_3MnAl_2} \quad (10)$$

en la que P_{Cl_3Al} era la presión parcial del cloruro de aluminio gaseoso monomérico; $P_{Cl_6Al_2}$ era la presión parcial del cloruro de aluminio gaseoso dimérico; y $P'_{Cl_3MnAl_2}$ representaba la presión parcial del cloruro complejo formado en la destilación, suponiendo que el único complejo formado era el Cl_3MnAl_2 . Hecha esta suposición preliminar, las presiones parciales se relacionaron con la relación molar Mn/Al por medio de la ecuación

$$\frac{Mn}{Al} = \frac{P'_{Cl_3MnAl_2}}{P_{Cl_3Al} + 2P_{Cl_6Al_2} + 2P'_{Cl_3MnAl_2}} \quad (11)$$

Al calcular los valores de la presión parcial en cada ensayo de destilación, se seleccionó un valor experimental de P_{Cl_3Al} ; $P_{Cl_6Al_2}$ se calculó después a partir de la ecuación de la constante del equilibrio de dimerización, o sea

$$\log \left(\frac{P_{Cl_3Al}^2}{P_{Cl_6Al_2}} \right) = \frac{-6749}{T} - 2.013 \log T + 16.628 \quad (12)$$

en la que T era la temperatura absoluta (°K),; y $P'_{Cl_3MnAl_2}$

337240



se obtuvo a partir de estos valores y de la presión total conocida, empleando la ecuación (10). Los valores de la presión parcial así obtenidos se sustituyeron después en la ecuación (11), para determinar su validez por comparación con la relación molar conocida Mn/Al. Una vez establecidos los valores de las presiones parciales, se calculó en cada uno de los ensayos la relación

$$\frac{p'_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2}}{p_{\text{Cl}_3\text{Al}}^2} \quad (13)$$

10

Después se representó gráficamente los $p'_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2}$ en función de $\log p_{\text{Cl}_3\text{Al}}$, para cada una de las temperaturas de destilación dadas.

Si el único cloruro complejo formado fuera el Cl_3MnAl_2 , la relación (13) sería una verdadera constante de equilibrio, es decir, la constante dada por la ecuación (9) para la reacción (2) anterior, y a cualquier temperatura dada la destilación, una representación gráfica de $\log p'_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2}$ en función de $\log p_{\text{Cl}_3\text{Al}}$ debería ser una línea recta con una pendiente de 2. Sin embargo, se comprobó que la línea era una curva con una pendiente entre 2 y 3, lo que indicaba la formación de un segundo cloruro complejo en el que estaban incorporadas más de dos moléculas de Cl_3Al . Así pues, suponiendo un total de dos cloruros complejos formados la presión parcial total real p_a de los complejos era

20

25

$$p_a = p_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2} + p_2 \quad (14)$$

es decir, la presión parcial total de los dos cloruros complejos era igual a la presión parcial real del complejo



Cl_3MnAl_2 más la presión parcial real p_2 del segundo cloruro complejo.

La constante de equilibrio verdadera $K_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2}$ (denominada en la Memoria K_1) de la formación de Cl_3MnAl_2 viene definida por la ecuación (9) anterior.

Si el segundo complejo formado contiene n grupos Cl_3Al , K_1 puede relacionarse con el valor antes mencionado $p'_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2}$ por la expresión

$$p'_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2} = K_1 p_{\text{Cl}_3\text{Al}}^2 + K_2 p_{\text{Cl}_3\text{Al}}^n \quad \text{en la que}$$

K_2 es una segunda constante relacionada con la formación del segundo complejo. A partir de (15) se obtiene

$$\frac{p'_{\text{Cl}_3\text{MnAl}_2}}{p_{\text{Cl}_3\text{Al}}^2} = K_1 + K_2 p_{\text{Cl}_3\text{Al}}^{(n-2)} \quad (16)$$

La relación del primer término de la ecuación (16), que había sido calculada para cada uno de los ensayos (como se expone en la Tabla), se representó después gráficamente en función de $p_{\text{Cl}_3\text{Al}}$ con una curva independiente preparada para cada una de las tres temperaturas de destilación. Se comprobó que la pendiente de cada una de estas curvas (dentro de los límites de exactitud de los datos experimentales) era lineal, lo que significa que $n-2 = 1$, o sea, que $n = 3$, es decir, que en el segundo cloruro complejo están incorporadas tres moléculas de Cl_3Al . Se cree que esta especie es tal y como se da en la anterior ecuación (3).

Las pendientes y las coordenadas en el origen de las curvas últimamente mencionadas dieron valores de



K_1 y K_2 a cada una de las temperaturas; al ser representadas logarítmicamente estas constantes en las figuras 1 y 2 en función del inverso de la temperatura absoluta (gráficas indicadas por 10 y 11, respectivamente), se comprobó que estaban definidas (como funciones de la temperatura absoluta T) por las ecuaciones

$$\log K_1 = \frac{3534}{T} - 7.570 \quad (17)$$

$$\log K_2 = \frac{7874}{T} - 15.819 \quad (18)$$

10

Para determinar la relación entre la temperatura, la presión y la relación molar Mn/Al en la destilación con cloruro de aluminio del cloruro manganeso, se preparó una serie de gráficos logarítmicos del valor calculado de Mn/Al, en función del inverso de la temperatura absoluta. En la figura 3 se muestran las curvas para una presión total de 1 atmósfera, y en la figura 4 para una presión total de 2 atmósferas, de la relación total Mn/Al; de la relación molar parcial debida a la formación del complejo Cl_3MnAl_2 ; y de la relación molar parcial debida a la formación del segundo complejo (al que en la memoria se asigna la fórmula $Cl_{15}Mn_3Al_3$). Las relaciones molares parciales y totales se calcularon a partir de las constantes K_1 y K_2 . Como se deduce de la figura 5 la relación Mn/Al total máxima de 0,075 se alcanza a aproximadamente 505°C y una presión total de 1 atmósfera; por encima del punto de fusión del cloruro manganeso (650°C), la destilación disminuye rápidamente. A una presión total de 2 atmósferas, como se muestra en la figura 4, la relación Mn/Al total máxima es superior (0,098) y se encuentra a una

30

337240



temperatura superior (aproximadamente 610°C). Como la relación molar Mn/Al es una medida de la eficiencia de la destilación, en términos de moles de Cl_2Mn destilados por mol de Cl_2Al suministrado, es evidente que se consigue una
5 mejor eficiencia de destilación al destilar a presión superior a la atmosférica (2 atm.) y a 610°C.

E J E M P L O II

Se destiló cloruro de cobalto anhidro
10 (Cl_2Co) con cloruro de aluminio, siguiendo el procedimiento explicado en el Ejemplo I. El procedimiento se repitió con sucesivas muestras de cloruro de cobalto anhidro, bajo varias condiciones de presión, a temperaturas de destilación que variaban entre 400°C y 600°C. El cloruro de cobal
15 to se encontraba en estado sólido a todas estas temperaturas.

Los datos así obtenidos, incluyendo las presiones parciales del cloruro de aluminio gaseoso y de los cloruros complejos en el sistema de destilación (y las relaciones de esta última presión parcial al cuadrado de la
20 primera), calculadas de la forma descrita en el Ejemplo I, se muestran en la Tabla siguiente:

337240



Temp. (°C)	P _{total}	Co/Al	P _{AlCl₃}	P _{Cl₃CoAl₂}	P _{Cl₃CoAl₂} /P _{Cl₃Al}
400	753	0,0400	71,0	57,4	114 x 10 ⁻⁴
400	750	0,0388	70,9	55,5	110
400	195	0,0288	34,8	10,2	84,5
5	400	0,0354	47,6	23,2	102
400	1464	0,0442	100,0	125	125
400	197	0,0296	35,0	10,6	87,2
400	1474	0,0409	100,7	116	115
500	750	0,0717	228	91,2	17,5 x 10 ⁻⁴
10	500	0,0715	229	91,6	17,4
500	1473	0,0784	335	210	18,7
500	1170	0,0804	294	159	18,3
500	352	0,0602	145	33,7	16,0
600	755	0,1055	439	113	5,87 x 10 ⁻⁴
15	600	0,1038	440	111	5,74
600	354	0,0828	250	37,9	6,06
600	196	0,0679	155	16,1	6,74
600	1167	0,123	587	216	6,26
600	1472	0,127	687	287	6,07

20 Se determinaron, de la forma explicada en relación con el Ejemplo I, las constantes de equilibrio de la formación de los complejos cloruro de aluminio-cloruro de cobalto producidos en la operación de destilación. Se comprobó de nuevo que se había formado un segundo cloruro complejo (además del Cl₃CoAl₂), y que en el segundo complejo estaban incorporados tres moléculas de Cl₃Al. A partir de un gráfico de

$$\frac{P'_{Cl_3CoAl_2}}{P^2_{Cl_3Al}}$$

337240

30



en función de P_{Cl_3Al} a cada una de las tres temperaturas de destilación empleadas, se obtuvieron los valores de la constante de equilibrio verdadera de la formación del complejo Cl_3CoAl_2 y de la segunda constante K_2 , a cada temperatura.

Estas últimas constantes se representan logarítmicamente en función de los inversos de la temperatura absoluta en las figuras 1 y 2, estando indicadas las curvas por 14 y 15, respectivamente; se comprobó que los valores de estas constantes, como funciones de la temperatura absoluta T , están dados por las relaciones

$$\log K_1 = \frac{3448}{T} - 7'276 \quad (19)$$

$$\log K_2 = \frac{8403}{T} - 16'714 \quad (20)$$

Al determinar la relación (20) para K_2 , el valor de K_2 a 600°C se extrapoló, porque la pendiente de la curva de

$$\frac{P'_{Cl_3CoAl_2}}{P_{Cl_3Al}^2}$$

en función de P_{Cl_3Al} a 600°C no era estadísticamente diferente de 0; el valor extrapolado se utilizó después para deducir K_1 .

E J E M P L O III

Se destilaron con cloruro de aluminio muestras sucesivas de cloruro de níquel anhidro, por el procedimiento expuesto en el Ejemplo I, a varias presiones y a temperaturas de 400°C, 500°C y 600°C; el cloruro de níquel



estaba en estado sólido a todas estas temperaturas. Se de-
 terminaron como anteriormente las relaciones molares de ní-
 quel a aluminio en el condensado. Los datos resultantes,
 juntamente con las presiones parciales del cloruro de alu-
 5 minio y de los cloruros complejos en el sistema de destila-
 ción (calculadas como antes), y también la relación

$$\frac{P' \text{Cl}_3\text{NiAl}_2}{P^2 \text{Cl}_3\text{Al}}$$

10 para cada uno de los ensayos, se exponen en la Tabla siguien-
 te:

	Temp. (°C)	P _{total}	Ni/Al	Cl ₃ Al	Cl ₃ NiAl ₂	P' Cl ₃ NiAl ₂ /P ² Cl ₃ Al
	400	755	0,0036	73,9	5,14	9,42 x 10 ⁻⁴
15	400	755	0,0053	73,7	7,62	14,0
	400	1466	0,0066	104	18,7	17,2
	500	755	0,0107	245	13,6	2,25 x 10 ⁻⁴
	500	755	0,0117	245	14,8	2,47
	500	1474	0,0116	362	20,0	2,29
20	500	354	0,0087	154	4,82	2,04
	500	1167	0,0107	317	21,5	2,14
	600	755	0,0144	489	14,7	0,615 x 10 ⁻⁴
	600	755	0,0163	488	16,6	0,699
	600	1479	0,0241	782	52,5	0,359
25	600	1174	0,0197	669	33,1	0,739
	600	207	0,0227	171	5,52	1,89
	600	363	0,0193	275	8,69	1,15

Se observó que el cloruro de níquel destila-
 ba en un grado notablemente inferior a los cloruros manga-
 30 noso y de cobalto de los Ejemplos I y II, y no hubo señal

337240

14 ABR 1967

de aumento en la constante de equilibrio aparente

$$\frac{P'_{Cl_3NiAl_2}}{P_{Cl_3Al}^2}$$

5 con la presión. Específicamente, al representar gráfica-
 mente el $\log P'_{Cl_3NiAl_2}$ en función de $\log P_{Cl_3Al}$, se com-
 probó que la pendiente de la curva a una temperatura de
 destilación dada era igual a 2, demostrando por tanto que
 se formó un único cloruro complejo (o sea, el Cl_3NiAl_2),
 10 y que la constante de equilibrio aparente a que se ha alu-
 dido anteriormente es en realidad una verdadera constante
 de equilibrio de la formación de este complejo.

Esta última constante (o sea, la constante
 K_1 del cloruro de níquel) se representa logarítmicamente
 15 en función del inverso de la temperatura absoluta en la fi-
 gura 1 (curva 16), y se comprueba que está expresada, como
 función de la temperatura absoluta, por la ecuación

$$\log K_1 = \frac{3972}{T} - 8.766 \quad (21)$$

20 E J E M P L O IV

Como el cloruro de plomo forma una fase líquu-
 da con el cloruro de aluminio a las temperaturas de desti-
 lación que se estudian en la Memoria, se destiló con cloru-
 ro de aluminio a partir del estado líquido. Con este obje-
 25 to, el cloruro de plomo se colocó en un recipiente cerrado
 herméticamente, que se comunicaba con un tubo de salida por
 un punto situado por encima del nivel de la masa fundida.
 Se hizo burbujear cloruro de aluminio gaseoso a través de
 la masa fundida, manteniendo mientras tanto el recipiente
 30 a la temperatura de destilación. El cloruro de aluminio

337240



gaseoso que atravesaba la masa fundida destiló el cloruro de plomo, formando un cloruro complejo gaseoso, que se introdujo en el tubo de salida, en el que condensaron las sales. Este producto condensado se fraccionó como anteriormente para dar la relación molar de plomo a aluminio en la corriente gaseosa que salía de la zona de destilación.

El procedimiento anterior se llevó a cabo a temperaturas de 500°C y 600°C, y a 1 atmósfera en ambos casos. Los resultados, en los que se incluyen las presiones parciales calculadas del cloruro de aluminio y de los cloruros complejos, se indican en la Tabla siguiente:

Temp. (°C)	P_{total}	Pb/Al	P_{Cl_3Al}	$P'_{Cl_3PbAl_2}$
500	747	0,025	240	31
600	747	0,032	476	33

Como el cloruro de plomo estaba en fase líquida con el cloruro de aluminio, la actividad del cloruro de plomo era desconocida, y por lo tanto la constante o constantes de equilibrio de la formación del cloruro o cloruros complejos gaseosos implicados en esta destilación de cloruro de plomo, no pudieron ser determinadas de la forma descrita anteriormente en el Ejemplo I.

E J E M P L O V

Como el cloruro de cinc se encuentra en estado líquido (conteniendo cloruro de aluminio en disolución) a las temperaturas de destilación empleadas, se destiló con cloruro de aluminio según el procedimiento expuesto anteriormente en el Ejemplo IV, determinándose la relación molar Zn/Al en el condensado como anteriormente. Se hicieron ensayos sucesivos a presión atmosférica, y a temperaturas



de 400°C, 500°C y 600°C. Los resultados se resumen en la Tabla que se muestra a continuación:

	<u>Temp. (°C)</u>	<u>P_{total}</u>	<u>Zn/Al</u>
5	400	744	0,155
	500	751	0,249
	500	751	0,249
	600	753	0,568

Se observó que el cloruro de cinc destila en gran proporción en cloruro de aluminio. Esto se debe en parte, al parecer, a las elevadas presiones de vapor del cloruro de cinc a las temperaturas de destilación (0,4 mm a 400°C, 8'4 mm a 500°C y 81 mm a 600°C). No obstante, las relaciones molares Zn/Al en el condensado eran sustancialmente mayores que las que resultarían de la presión de vapor normal del cloruro de cinc sólo, lo que demuestra que hubo una destilación sustancial de cloruro de cinc por formación de un cloruro complejo con el cloruro de aluminio. A causa de la alta presión de vapor del cloruro de cinc, y también porque era desconocida la actividad del cloruro de cinc (a causa del hecho de que formaba una fase líquida con el cloruro de aluminio) las presiones parciales y la constante o constantes de equilibrio no pudieron ser determinadas satisfactoriamente por medio de los cálculos explicados en el Ejemplo I.

E J E M P L O VI

Se comprobó que el cloruro de cadmio forma una fase líquida con el cloruro de aluminio en disolución a 400°C y 600°C, y que se encontraba en estado sólido en presencia de cloruro de aluminio gaseoso a una presión de



1 atmósfera y a 500°C. Según esto, se destiló cloruro de cadmio con cloruro de aluminio a 400°C y a 600°C según el procedimiento del Ejemplo IV, y a 500°C según el procedimiento del Ejemplo I, en ambos casos a una presión total de 1 atmósfera. Los resultados se resumen en la Tabla siguiente:

Temp. (°C)	P _{total}	Cd/Al	P _{Cl₃Al}	P' Cl ₈ CdAl ₂	P' Cl ₈ CdAl ₂ /P ² Cl ₃ Al
400	749	0,0286	71,7	40,8	-
500	755	0,136	211	175	39,3 x 10 ⁻⁴
600	755	0,100	442	107	-

Como se desconocía la actividad del cloruro de cadmio a 400°C y 600°C, no se determinaron las constantes de equilibrio de la formación de los complejos de cloruro.

E J E M P L O VII

Se destiló cloruro manganeso anhídrido con cloruro férrico gaseoso a una temperatura de 400°C según el procedimiento explicado en el Ejemplo I. Se colocó cloruro férrico anhídrido en el extremo corto del tubo a que se aludió en el Ejemplo I, en lugar de cloruro de aluminio. Al determinar la relación molar del condensado producido por este procedimiento de destilación, no pudo emplearse la operación de fraccionamiento empleada en el Ejemplo I a causa de las pérdidas de cloro por reducción de parte del cloruro férrico a cloruro ferroso. En lugar de llevar a cabo dicho fraccionamiento, se disolvió todo el condensado en agua, y se determinó directamente la relación de manganeso a hierro presentes por análisis por fluorescencia de rayos X del condensado disuelto. El procedimiento

337240



de destilación se repitió a temperaturas de trabajo de 500°C y 600°C, a presiones superiores a la atmosférica y a presión atmosférica. A todas estas temperaturas, el cloruro manganoso se encontraba en estado sólido. Se hicieron dos ensayos más de destilación a 700°C empleando cloruro férrico; como el cloruro manganoso está en estado líquido a esta última temperatura, para estos ensayos se siguió el procedimiento del Ejemplo IV. Los resultados de la destilación de cloruro manganoso con cloruro férrico, incluyendo las presiones parciales calculadas de cloruro férrico y de cloruro complejo, y la relación entre esta última presión parcial y el cuadrado de la primera, se dan en la Tabla siguiente:

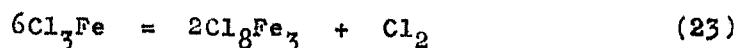
Temp.	P_{total}	Mn/Fe	Cl_3Fe	Cl_8MnFe_2	Cl_8MnFe_2	Cl_3Fe
400	747	0,0043	11,1	6,4	520 x	10^{-4}
500	740	0,0128	51,4	18,3	69	
600	740	0,029	156	38,3	16	
600	1461	0,038	225	102	20	
700	745	0,052	330	60,3	5,5	
700	1469	0,053	506	129	5,0	

Las presiones parciales se calcularon de la forma explicada anteriormente en el Ejemplo I, suponiendo también que los complejos formados eran del tipo Cl_8MnFe_2 . La presión parcial del dímero de cloruro férrico, Cl_6Fe_2 , se determinó para estos cálculos a partir de la ecuación de la constante de equilibrio de dimerización en función de la temperatura absoluta T(/°K), o sea:

$$\log \left(\frac{P_{Cl_3Fe}^2}{P_{Cl_6Fe_2}} \right) = - \frac{7113}{T} + 9,797 \quad (22)$$



Es de esperar que los valores de las presio-
nes parciales así obtenidos, es decir por cálculo a partir
de ecuaciones análogas a las expuestas en el Ejemplo I,
sean algo menos exactos que en el caso de la destilación
5 con cloruro de aluminio, porque el cloruro férrico no está
solamente en equilibrio con su dímero en estado gaseoso,
sino que también está en equilibrio con cloruro ferroso y
cloro; y se supone que el cloruro ferroso (como otros di-
cloruros) puede formar un complejo con el cloruro férrico,
10 que es:



Los resultados compendiados en la anterior
Tabla indican que no se forman en cantidades importantes
los complejos que contienen más de dos moléculas de Cl_3Fe .
15 Por tanto, la relación

$$\frac{p' \text{Cl}_6\text{MnFe}_2}{p^2 \text{Cl}_3\text{Fe}}$$

es la verdadera constante de equilibrio de la formación del
20 complejo único Cl_6MnFe_2 . Esta constante de equilibrio se
representa logarítmicamente en función del inverso de la
temperatura absoluta en la Figura 5 (curva 10). Se compro-
bó que para el cloruro manganoso sólido, es decir, destila-
do a temperaturas inferiores al punto de fusión del cloru-
25 ro manganoso (650°C), esta constante, en función de la tem-
peratura absoluta, viene dada por la relación:

$$\log K_{\text{Cl}_6\text{MnFe}_2} = \frac{3927}{T} - 7.202 \quad (24)$$

y para el cloruro manganoso destilado a temperaturas supe-
30 riores al punto de fusión, la constante viene dada por la



relación

$$\log K_{\text{Cl}_3\text{MnFe}_2} = \frac{5887}{T} - 9.326 \quad (25)$$

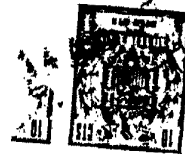
La variación de pendiente corresponde al calor de fusión.

5 Para determinar la relación entre presión, temperatura y relación molar de manganeso a hierro en el gas de destilación producido, se representan gráficamente los valores calculados de la relación molar Mn/Fe en función del inverso de la temperatura absoluta en la figura 6, para presiones de 1 atm. (curva 19 y 2 atm. (curva 20), respectivamente. En la figura 6 se observará que las relaciones Mn/Fe máximas (que corresponden a una máxima eficiencia de la destilación) son 0.052 a 680°C y 0.056 a 710°C, a las dos presiones, respectivamente. Comparando estos resultados con los que se muestran en las figuras 3 y 4 de la destilación de cloruro manganeso con cloruro de aluminio, se observará que aunque la constante de equilibrio de la formación del complejo de cloruro férrico es más alta que las de los complejos de cloruro de aluminio, el cloruro de aluminio es un agente de destilación más eficiente, es decir, da relaciones máximas Mn/Al más altas.

E J E M P L O VIII

Se destiló cloruro de cobalto anhidro con cloruro férrico a temperaturas en el intervalo de 400°C a 700°C, según el procedimiento explicado en el Ejemplo VII para la destilación de cloruro manganeso sólido, estando el cloruro de cobalto en estado sólido a todas estas temperaturas de destilación empleadas. Los resultados de los ensayos con cloruro de cobalto, incluyendo los valores calculados de las presiones parciales y la constante de equilibrio, se

337240



exponen en la Tabla siguiente:

	Temp. (°C)	P _{total}	Co/Fe	Cl ₃ Fe	Cl ₈ CoFe ₂	Cl ₂ CoFe ₂	Cl ₃ Fe
	400	750	0,0044	11,1	6,5	530	$\times 10^{-4}$
5	500	740	0,0192	51,0	27,4	104	
	600	736	0,0500	152	66	28,6	
	600	1474	0,055	222	150	30	
	700	750	0,110	308	131	14	
	700	1480	0,122	466	304	14	

10 No hay señal de que se forme ningún cloruro complejo distinto al Cl₈CoFe₂; la constante de equilibrio dada en la Tabla es, por lo tanto, la verdadera constante de equilibrio de la formación de este último complejo. Esta constante se representa gráficamente en función del inverso de la temperatura absoluta en la figura 5 (curva 22), y está expresada en función del inverso de la temperatura absoluta por la relación:

$$K_{Cl_8CoFe_2} = \frac{3460}{T} - 6'463 \quad (26)$$

20 E J E M P L O IX

Se destiló cloruro de níquel anhidro con cloruro férrico gaseoso, a temperaturas en el intervalo de 400°C a 700°C y a varias presiones totales, según el procedimiento expuesto en el Ejemplo VII anterior para la destilación de cloruro manganeso sólido, estando el cloruro de níquel en estado sólido a todas las temperaturas de destilación del presente ejemplo. Los resultados, en los que se incluyen las presiones parciales y las constantes de equilibrio calculadas como anteriormente para cada uno de los ensayos, se dan en la Tabla siguiente:



Temp. (°C)	P _{total}	Ni/Fe	P _{Cl₃Fe}	P' _{Cl₃NiFe₂}	P' _{Cl₃NiFe₂} / P _{Cl₃Fe} ²
400	757	0,0017	11,2	2,6	206 x 10 ⁻⁴
500	757	0,0028	52,5	4,1	14,9 x 10 ⁻⁴
5 600	752	0,0060	161	8,1	3,11
600	1471	0,013	232	35,0	6,52
700	752	0,023	343	26,7	2,28
700	1471	0,0245	522	59,4	2,18

Se cree que en esta destilación se forma so-
 10 lamente un único cloruro complejo, el Cl₃NiFe₂. La cons-
 tante de equilibrio de la formación de este complejo está
 representada logarítmicamente en la figura 5 (curva 24)
 frente al inverso de la temperatura absoluta, y está ex-
 15 presada en función de la temperatura absoluta por la rela-
 ción

$$K_{Cl_3NiFe_2} = \frac{4988}{T} - 7'888 \quad (27)$$

E J E M P L O X

Se destiló cloruro de plomo anhidro con clo-
 20 ruro férrico, a varias condiciones de temperatura según el
 procedimiento expuesto en el Ejemplo VII para la destila-
 ción de cloruro manganoso líquido, estando el cloruro de
 plomo en estado líquido a las temperaturas empleadas. Los
 resultados se resumen como sigue:

Temp. (°C)	P _{total}	Pb/Fe	P _{Cl₃Fe}	P' _{Cl₃PbFe₂}
400	754	-	-	-
500	751	0,004	52,2	6,0
600	747	0,010	160	13,3

30 Se comprueba que el cloruro de plomo destila



solo en un grado limitado en presencia de cloruro férrico.

E J E M P L O X I

5 Se destiló cloruro de cinc anhidro con cloruro férrico a varias condiciones de temperatura, según el procedimiento expuesto en el Ejemplo VII para la destilación de cloruro manganoso líquido, encontrándose el cloruro de cinc en estado líquido a las temperaturas empleadas. Los resultados se resumen en la Tabla siguiente:

10	Temp. (°C)	P _{total}	Zn/Fe
	400	760	0,070
	500	756	0,115
	600	760	0,40

E J E M P L O XII

15 Se destiló cloruro de cadmio anhidro con cloruro férrico a presión atmosférica y bajo varias condiciones de temperatura; a 400° y 500°C el cloruro de cadmio era sólido, y por consiguiente se destiló por el procedimiento explicado en el anterior Ejemplo VII para la destilación de cloruro manganoso sólido, mientras que a 600°C el cloruro de cadmio estaba en fase líquida, y se destiló según el procedimiento del Ejemplo VII para la destilación de cloruro manganoso líquido. Los resultados se resumen en la Tabla siguiente:

25	Temp. (°C)	P _{total}	Cd/Fe	Cl ₃ Fe	P' Cl ₈ CdFe ₂	P' Cl ₈ CdFe ₂	Cl ₃ Fe
	400	751	0,006	11,1	9	720	$\times 10^{-4}$
	500	751	0,020	51,4	29	110	
	600	755	0,090	147	123	-	

30 La constante de equilibrio de la formación del complejo

337240

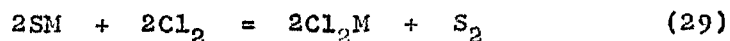


Cl_8CdFe_2 a 400°C a 500°C, obtenida por cálculo, se representa logarítmicamente en la figura 5 (curva de trazos 27) frente al inverso de la temperatura absoluta.

El método de la invención, tal y como se ha explicado anteriormente, puede emplearse para la destilación de cloruros divalentes, sea cual fuere la forma en que se producen. Como se ha indicado anteriormente, un campo importante de aplicación del presente método está en la extracción, por ejemplo a partir de menas, de cloruros de metales divalentes producidos por cloración de óxidos o sulfuros de metales en las menas. En estas operaciones, la conversión inicial de los óxidos o sulfuros en los cloruros correspondientes puede llevarse a cabo por cloración con cloro elemental, según las reacciones



y



respectivamente. En el caso de los óxidos para los que la energía libre de la reacción (28) es positiva, ésta reacción tendrá lugar solamente en presencia de un agente reductor; todos los sulfuros pueden clorarse directamente con Cl_2 , ya que la energía libre de todas las reacciones (29) es negativa.

25 No obstante, la presente invención estudia además, en un aspecto específico, ciertos procedimientos de cloración particularmente ventajosos, con lo que la cloración de los óxidos o sulfuros y la destilación de los cloruros producidos se llevan a cabo en una operación sustancialmente unitaria. Haciendo referencia en primer lugar a la clo-



ración de óxidos, se ha comprobado que el óxido, o un material tal como una mena que contiene óxido, puede someterse a la acción de una atmósfera clorante que contiene, cloro (Cl_2) como agente de cloración y cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos, a una temperatura superior a aproximadamente $400^{\circ}C$ (prefiriéndose un intervalo de temperatura de $500^{\circ}C$ a $800^{\circ}C$ o incluso $900^{\circ}C$), para llevar a cabo simultáneamente la cloración del óxido con el cloro y la destilación del cloruro por reacción con el cloruro de aluminio o el cloruro férrico para formar uno o más cloruros complejos gaseosos. En todos los casos, para evitar la desaparición del cloruro trivalente por conversión en alúmina o en óxidos de hierro, esta cloración y destilación combinada se realiza muy preferiblemente en presencia de carbón para reducir el óxido. El gas que contiene los cloruros complejos puede ser retirado para su tratamiento por procedimientos adecuados de fraccionamiento, para recuperar el cloruro de metal divalente.

Alternativamente, la cloración y destilación de un óxido de metal divalente puede efectuarse sometiendo el óxido a la acción de una atmósfera clorante que consta esencialmente de cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos, a una temperatura comprendida en el intervalo antes mencionado. En este caso, parte del cloruro de aluminio o del cloruro férrico reacciona con el óxido para convertir a este último en cloruro de metal divalente, y después una parte adicional del cloruro de metal trivalente gaseoso reacciona con el cloruro de metal divalente para formar complejos de cloruros gaseosos. También estos últimos cloruros complejos pueden ser fraccionados para recuperar el



cloruro divalente puro. Cuando el cloruro gaseoso de metal trivalente se emplea al mismo tiempo como agente clorante y como agente de destilación, hay cierto consumo de cloruros de metal trivalente por conversión en el óxido correspondiente, pero el empleo del cloruro trivalente para ambos fines tiene la ventaja compensadora de que para la cloración no se emplean condiciones reductoras (y de hecho son poco deseables)

A este respecto, puede explicarse que un cloruro de un metal puede actuar como agente de cloración del óxido de otro metal (con la simultánea oxidación del cloruro), si la energía libre de reacción del óxido del metal mencionado en primer lugar es más elevada que la energía libre de reacción de la cloración del óxido del metal mencionado en segundo lugar. Ha de entenderse que la expresión "más alta energía libre de reacción" se utiliza en la presente Memoria con respecto a la posición relativa de una energía libre de reacción particular en una escala de energías libres en la que las energías libres positivas son superiores a las energías libres negativas. La cloración de ambos óxidos, de aluminio y férrico, tiene lugar con una energía libre de reacción positiva considerable, mientras que la cloración de los óxidos de metales divalentes, es decir, los óxidos divalentes de los metales mencionados específicamente en los ejemplos anteriores, tiene lugar con una energía libre de reacción positiva más pequeña, o incluso, en la mayoría de los casos, con una energía libre negativa sustancial. Se cree que esta consideración termodinámica explica por qué los cloruros gaseosos trivalentes actúan como agentes clorantes efectivos para los óxidos divalentes.



En el caso de los sulfuros de metales divalentes pueden emplearse procedimientos similares para llevar a cabo la cloración y destilación combinada o unitaria. Así pues, la cloración y la destilación pueden llevarse a cabo simultáneamente sometiendo el sulfuro (o la mena u otro material que contiene el sulfuro) a la acción de una atmósfera clorante que comprende cloro elemental y cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos, a una temperatura de 400°C - 700°C. El cloro convierte el sulfuro en cloruro de metal trivalente gaseoso hace destilar al cloruro de metal divalente por medio de la formación de complejos gaseosos. Si se emplea cloruro de aluminio, la reacción tiene lugar según la ecuación

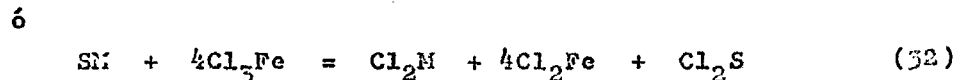
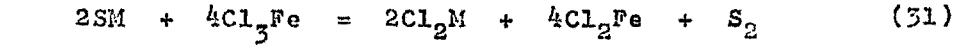


Si se utiliza un exceso de cloro, se formará dicloruro de azufre (Cl_2S) en lugar de azufre elemental. La producción de este último compuesto es ventajosa, porque el dicloruro de azufre es un líquido no viscoso de bajo punto de ebullición (59°C), que, o bien puede separarse por fraccionamiento y ser recuperado, o puede hacerse circular de nuevo de modo que reaccione con más sulfuro. Cuando se emplea cloruro férrico como agente de destilación, el suministro de suficiente cloro elemental para evitar la pérdida de cloruro férrico, da siempre como resultado la producción de dicloruro de azufre en lugar de azufre elemental.

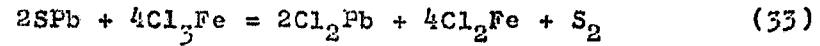
También los sulfuros de metales divalentes pueden ser clorados (así como destilados) con cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos. En ausencia de cloro elemental, la cloración con cloruro de aluminio da co-



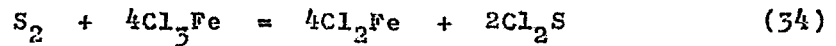
mo resultado la formación de sulfuro de aluminio. La cloración con cloruro férrico da como resultado la producción de azufre elemental o de dicloruro de azufre juntamente con el cloruro del metal divalente, pero también causa pérdidas importantes de cloruro férrico, a causa de la conversión en cloruro ferroso según la reacción



Como ejemplo específico de los procedimientos anteriores de cloración, se ha comprobado que la galena (SPb), en un tamaño de partículas de varios milímetros, es clorada muy fácilmente por exposición a la acción de cloruro de aluminio gaseoso o cloruro férrico gaseoso a una temperatura de 600°C, produciendo cloruro de plomo (Cl₂Pb) líquido. Con cloruro férrico, y si se emplea una cantidad de galena comparativamente grande en relación con la cantidad de cloruro férrico presente, no pasa nada de cloruro férrico más allá de la zona de reacción, y el condensado (procedente del gas efluente) consta solamente de azufre; se cree que la reacción implicada está representada por la ecuación



Con una menor proporción relativa de galena, el condensado contiene cloruro de plomo, cloruro férrico, cloruro ferroso y dicloruro de azufre. Se cree que en este caso, a medida que se enfría la mezcla gaseosa, el azufre formado por la reacción (33) reduce parte del cloruro férrico:



Cuando se utiliza cloruro de aluminio como agente de cloración, no aparece en el condensado ninguna can



tividad significativa de azufre o de dicloruro de azufre.

En un ejemplo posterior se preparó una mena sintética mezclando 0,100 gramos de sulfuro de cobalto triturado (que contenía 0'065 gramos de cobalto) con 2'0 gramos de sílice triturada, representando ésta última el material de ganga de la mena. Esta mezcla, calentada a 600°C, se sometió a la acción de una corriente de cloruro de aluminio gaseoso a presión atmosférica. La recuperación de cloruro de cobalto por este procedimiento de extracción, expresada como peso de cobalto en el destilado resultante, se dá en la Tabla siguiente, en la que los valores dados en las tres columnas son acumulativos:

	Peso de Cl_3Al (g)	Peso de Co destilado (g)	Recuperado de Co (%)
15	4,42	0,0115	17,7
	8,18	0,0243	37,4
	10,69	0,0301	46,3
	15,12	0,0389	59,8
20	19,79	0,0463	71,2
	21,44	0,0464	71,4
	26,64	0,0486	74,7
	28,53	0,0496	76,3

Una cantidad semejante de la misma mena de cobalto sintética se calentó a 600°C, y se sometió a la acción de una corriente de cloruro férrico gaseoso a presión atmosférica, obteniéndose a partir de la corriente de gas un destilado de Cl_2Co . La recuperación de cobalto conseguida por este procedimiento se dá en la Tabla siguiente:

337240



	Peso de Cl_3Fe (g)	Peso de Co destilado (g)	Cantidad recuperada de Co (%)
	2,63	0,0219	33,7
	4,59	0,0366	56,3
5	6,67	0,0564	86,7
	7,96	0,0605	93,0
	9,14	0,0607	93,4

Como se deduce claramente de los datos anteriores, en este caso se comprobó que el cloruro férrico gaseoso era un agente de destilación más eficiente que el cloruro de aluminio.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 25 de Febrero de 1966, bajo el nº 530.193, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

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

20 1.- Un método para destilar dicloruro de cadmio, calcio, cobalto, plomo, magnesio, manganeso, níquel o cinc, caracterizado porque éste cloruro de metal es calentado a una temperatura inferior a su punto de ebullición

337240



normal, en presencia de cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado además porque el procedimiento de destilación se lleva a cabo a una temperatura de al menos 400° C.

3.- Un método según la reivindicación 2, caracterizado además porque la destilación se lleva a cabo a 500° - 900° C.

4.- Un método según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado además porque se produce dicloruro de cadmio, cobalto, plomo, manganeso, níquel o cinc simultáneamente con su destilación, tratando un material que contiene un óxido o sulfuro de uno de estos metales con cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos, con o sin cloro gaseoso.

5.- Un método para recuperar cadmio, cobalto, plomo, manganeso, níquel o cinc a partir de menas o minerales que contienen uno o más de estos metales en forma de óxidos y/o sulfuros, caracterizado porque dicho óxido o sulfuro es convertido en un cloruro, la mena se calienta a una temperatura de 400° - 900° C y es puesta en contacto con una corriente de cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos para separar por destilación dicho cloruro o cloruros de la masa de dicha mena.

6.- Un método según la reivindicación 5, caracterizado además porque el óxido o sulfuro metálico de la mena es convertido en el cloruro correspondiente por tratamiento con cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos de forma simultánea con la destilación del contenido de cloruro metálico de dicha mena.

337240



7.- Un método según la reivindicación 6, ca
racterizado además porque el óxido o sulfuro metálico es
convertido en el cloruro correspondiente por tratamiento
con cloro gaseoso, simultáneamente con un tratamiento por
5 medio de cloruro de aluminio o cloruro férrico gaseosos.

8.- Un método según la reivindicación 7, ca
racterizado además porque la conversión de un óxido metáli
co en el cloruro correspondiente se lleva a cabo en presen
cia de carbono.

10 9.- Un método según cualquiera de las rei
vindicaciones precedentes, caracterizado además porque el
procedimiento se lleva a cabo a presión superior a la at
mosférica.

15 10.- Un método según la reivindicación 9, ca
racterizado además porque el procedimiento se lleva a cabo
a una presión de aproximadamente 2 atmósferas.

11.- " UN METODO PARA DESTILAR DICHLORURO DE
CADMIO, CALCIO, COBALTO, PLOMO, MAGNESIO, MANGANESO, NIQUEL
O CINC"

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas es
critas por una sola de sus caras.

Madrid,
P. A.

4 ABR 1908
Alberto de Elzaburu
Por el Sr.

337240

24 APR



Fig. 1.

$$K_1 = \frac{P_{MAl_2Cl_3}}{P_{2AlCl_3}} \text{ (mm}^{-1}\text{)}$$

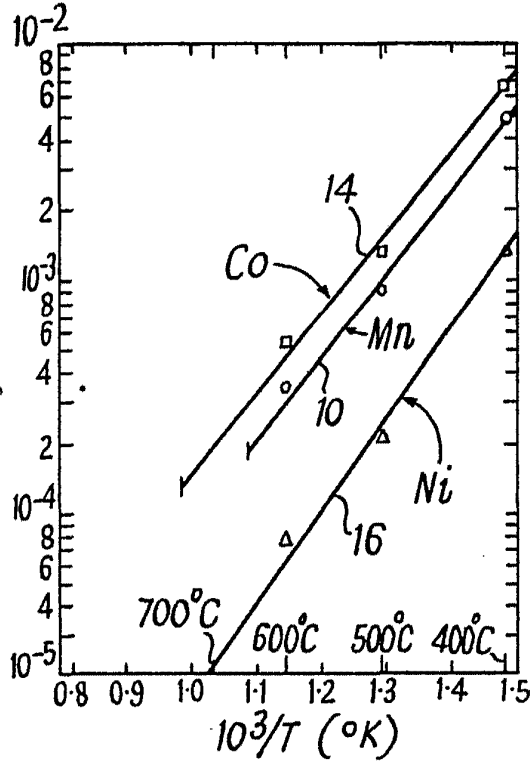
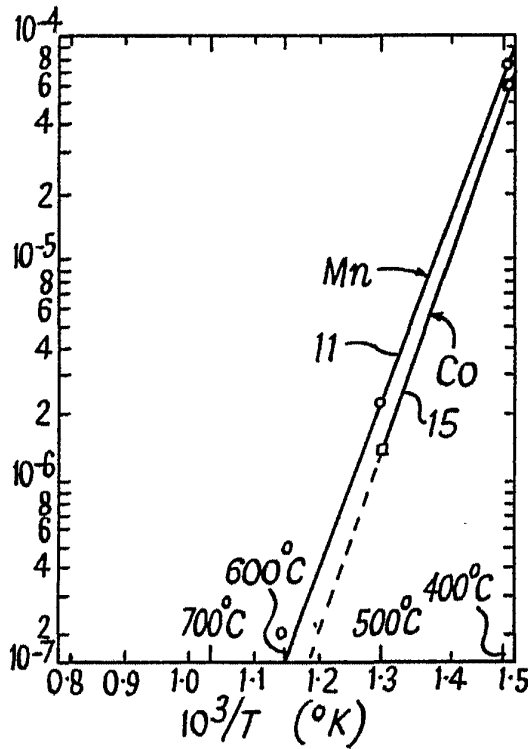


Fig. 2.



337240

Alberto de Lillo
For Four



Fig. 3.

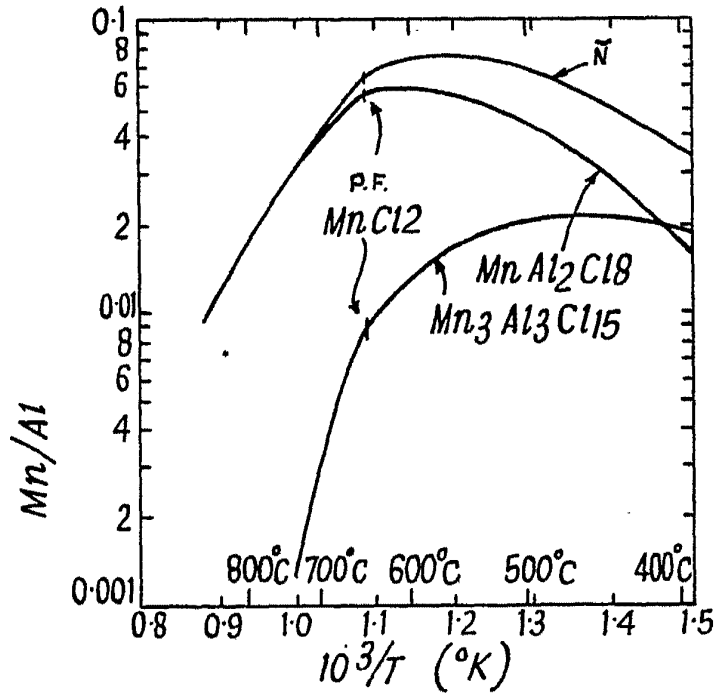
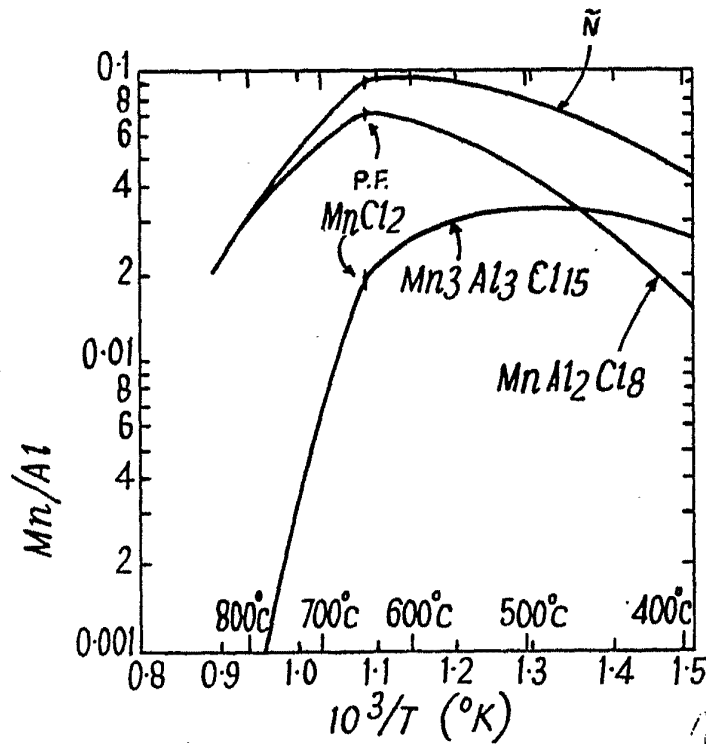


Fig. 4.



337240

Albergo de Firenze

Handwritten signature or initials.



Fig. 5.

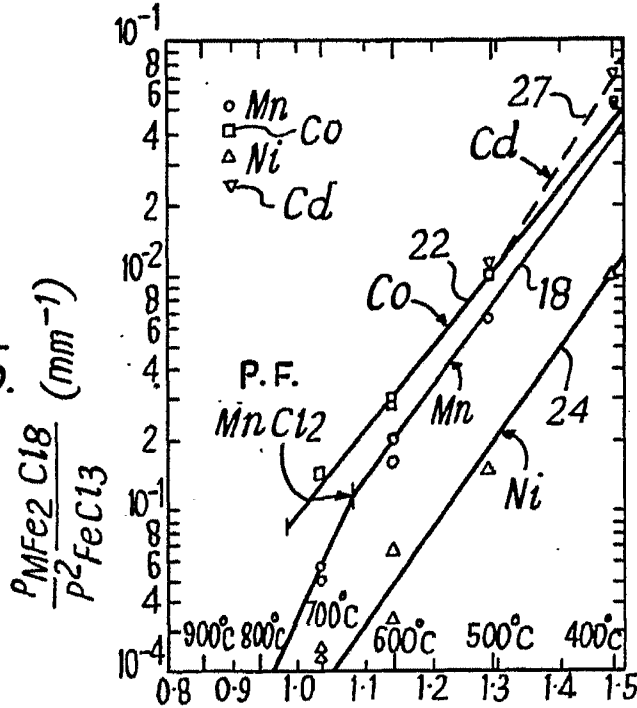
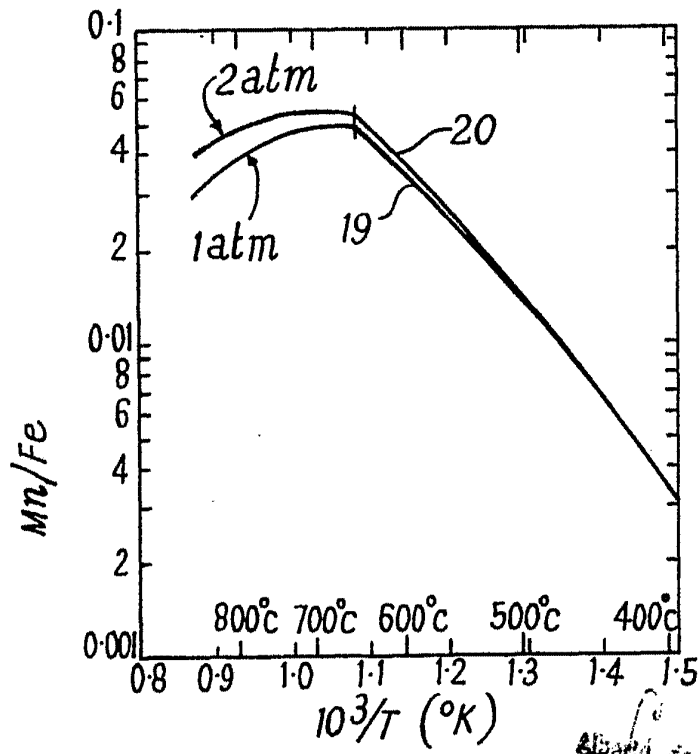


Fig. 6.



337240

Ally
Hydrolysis