



PATENTE DE INVENCION

ICI CASE M. 25321/25322-SPAIN.

417543

Pat. No. C25B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS PARA
PROCESOS ELECTROLITICOS.

Solicitante: MARSTON EXCELSIOR LIMITED, entidad británica, residente
en Wobaston Road, Fordhouses, Wolverhampton, Staffordshire.
Inglaterra.

Esta invención se relaciona con un procedimiento
para fabricar electrodos útiles en procesos electrolíticos.
Dichos procesos electrolíticos incluyen la electrólisis de
electrolitos en la producción cloro-álcali y en la electro-
5. atracción metálica por ejemplo, y la protección catódica.

417545



Los electrodos incluyen electrodos para baterías.

5. En la Patente británica No. 1.206.863, se describe y reivindica un método para fabricar un electrodo útil en procesos electroquímicos, que comprende formar sobre la superficie de un soporte de un metal formador de película, una capa de un material electrodico operativo, aplicar sobre dicha capa un revestimiento que comprende un compuesto orgánico, termicamente descomponible, de un metal formador de película en un vehículo líquido, y calentar el revestimiento para convertir el compuesto orgánico del metal formador de película a un óxido del metal formador de película. El metal formador de película se define aquí y en esta memoria como uno de los metales titanio, zirconio, niobio, tántalo o tungsteno o una aleación consistente principalmente en uno de estos metales y que tiene propiedades de polarización anódica comparables a las del metal puro.

10.

15.

Dicha memoria contiene varios ejemplos de electrodos y métodos para su fabricación, pero en todos estos el compuesto orgánico termicamente descomponible de un metal formador de película, es un compuesto de titanio. Por ejemplo, se hace referencia al empleo de clorotitanato de isopropilo.

20.

Se ha descubierto ahora que si, a partir de la enseñanza general de la patente británica, se selecciona el empleo de compuestos de tántalo, surgen mayores beneficios con respecto al uso de compuestos de titanio, estando confinados estos beneficios a los compuestos de tántalo.

25.

Por consiguiente, en la presente invención se proporciona un método para fabricar un electrodo útil en procesos electrolíticos, que comprende tomar un cuerpo de electrodo del cual por lo menos parte de la superficie está formada de un

30.

417543



5. metal formador de película, y aplicar al metal formador de película un revestimiento que comprende material resistente al electrolito, electrónicamente conductor, y al menos un revestimiento que contiene un compuesto de tántalo, y calentar este último revestimiento en una atmósfera que contiene oxígeno para producir una capa consistente en óxido de tántalo.
- La citada capa consistente en óxido de tántalo puede proporcionarse por aplicación del revestimiento que contiene un compuesto de tántalo sobre el material electródico electrónicamente conductor, o por aplicación entre las etapas de revestimiento con material electródico electrónicamente conductor, o por aplicación antes del material electródico electrónicamente conductor, o por cualquier combinación de los anteriores.
- 10.
15. Con preferencia, el material electrónicamente conductor es un metal noble, tal como oro o plata o un metal del grupo del platino, o una aleación de metales del grupo del platino, o comprende un óxido de un metal del grupo del platino.
20. Los metales del grupo del platino aquí definidos, son: platino, iridio, rodio, osmio, paladio y rutenio.
- El compuesto de tántalo puede ser un compuesto orgánico o inorgánico. Las formas preferidas son los resinatos y los cloruros.
25. Con preferencia, el revestimiento que contiene un compuesto de tántalo, se calienta en aire, con preferencia a 450 - 500°C.
- Preferiblemente también se aplica al metal formador de película un revestimiento de una capa de dióxido de titanio antes de la aplicación al mismo del material resistente
- 30.

al electrolito, electronicamente conductor, y al menos un revestimiento que contiene un compuesto de tántalo.

5. La invención consiste también en un electrodo útil en procesos electrolíticos que comprende un cuerpo de electrodo del cual por lo menos parte de la superficie está formada de un metal formador de película y, aplicado al metal formador de película, un revestimiento que comprende un material resistente al electrolito, electronicamente conductor, y por lo menos un revestimiento consistente en óxido de tántalo.

10. La invención comprende además un método para llevar a cabo la electrólisis, que comprende insertar en un electrolito, el electrodo de la presente invención, como ánodo.

15. A continuación se describen ejemplos típicos de la presente invención.

EJEMPLO 1

20. En un primer ejemplo de la presente invención, que constituye también un ensayo comparativo, se preparó un cuerpo de electrodo de titanio que, después de la fabricación, fué atacado en ácido oxálico al 10 % en peso durante 16 horas, tras lo cual se lavó y se desactivó sumergiéndolo en agua hirviendo durante 1 hora.

25. El cuerpo de titanio desactivado fué entonces sumergido como ánodo en un baño de ácido sulfúrico al 7 % que contenía 5 g/litro de iones titanio 3^+ , obtenido por disolución de polvo de titanio en ácido sulfúrico. El baño se mantuvo a 80°C, manteniéndose el cuerpo del electrodo en un potencial anódico de 12 voltios con respecto a un cátodo de plomo del baño. Después de 7½ horas en el baño, el cuerpo de titanio
30. fué revestido con dióxido de titanio, a partir de los iones



417545

titanio del baño, a una carga de 15 g/m^2 . El cuerpo de titanio fué extraído del baño, lavado y secado.

5. Se preparó una composición de pintura de cloruro de rutenio disuelto en alcohol butílico, a una concentración de 25 g/litro de rutenio. Esta composición fué pintada sobre el cuerpo de electrodo revestido con dióxido de titanio, produciendo diversos revestimientos, siendo calentado cada uno de ellos en aire a 500°C durante 20 minutos. Se continuó el ciclo de revestimiento y tratamiento con aire hasta que la superficie del cuerpo del electrodo poseía 15 g/m^2 de peso de rutenio en forma de óxido de rutenio. Este cuerpo constituyó un electrodo comparativo.

10. Se siguió de nuevo la vía de preparación indicada más arriba, para producir un ejemplo de la presente invención, con la excepción de que entre los revestimientos de dióxido de titanio y óxido de rutenio, se aplicaron revestimientos de óxido de tántalo empleando una composición de pintura que contenía resinato de tántalo disuelto en alcohol butílico a una concentración de 25 g/litro de tántalo. Esta composición de pintura fué empleada para proporcionar un número de revestimientos, cada uno de los cuales fué fogueado a 500°C , durante 20 minutos, en aire. El ciclo de revestimiento y fogueado se repitió tantas veces como fué necesario, para producir una carga de óxido de tántalo que, según se determinó, consistía en $18,9 \text{ g/m}^2$. En adición, se aplicó un revestimiento inferior de pintura conteniendo rutenio, de modo tal que el contenido en rutenio del óxido de rutenio aplicado, resultó ser de $13,6 \text{ g/m}^2$.

15. De este modo, el electrodo comparativo tenía revestimientos de dióxido de titanio y óxido de rutenio y el ejem-

20.

25.

30.

471943
plo de la presente invención tenía revestimientos de dióxido de titanio, óxido de tántalo y óxido de rutenio, en ambos casos habiéndose aplicado el último el óxido de rutenio.

5. Las dos muestras fueron ensayadas conjuntamente mediante un ciclo de electrólisis de salmuera, de 30 minutos, empleándose como ánodos, a una distancia de 3 - 4 mm de un cátodo de mercurio fluyente, seguido por 2 minutos de una interrupción eléctrica deliberada entre el ánodo y el cátodo, para que el revestimiento de óxido de rutenio fuese ensayado
10. severamente en condiciones de alta temperatura y flujo eléctrico contra el mercurio y la amalgama sódica de mercurio producida por la electrólisis. Las durabilidades de los electrodos fueron evaluadas mediante el número de ciclos que pudieron soportar antes de que se produjera una elevada sobretensión de
15. cloro.

Varios de los electrodos comparativos soportaron el ensayo dentro de la región de 1.000 - 1.500 ciclos, pero el electrodo de la presente invención aguantó 2.433 ciclos.

EJEMPLO 2

20. En este ejemplo se preparó un electrodo mediante el mismo método que en el ejemplo 1, excepto que se aplicó ligeramente menos óxido de tántalo, es decir $18,3 \text{ g/m}^2$ en lugar de 18,9, y aplicándose óxido de rutenio en una cantidad ligeramente mayor, es decir $18,7 \text{ g/m}^2$ de rutenio, como óxido de
25. rutenio, en lugar de 13,6. Este segundo ejemplo de la invención, y bajo las mismas condiciones de ensayo que en el ejemplo 1, aguantó 2.477 ciclos.

EJEMPLO 3

30. Un cuerpo de electrodo de titanio, de pureza comercial, fué atacado en ácido oxálico al 10 % p/v, a 90°C, duran-

47343



te 6 horas, tras lo cual se lavó y secó.

5. La superficie fué entonces revestida con 15 g/m^2 de TiO_2 a partir de un baño de ácido sulfúrico, como el descrito en el ejemplo 1. Empleando rutenio, en una concentración de 25 g/litro, como cloruro de rutenio, disuelto en butanol, se efectuó una aplicación de 10 g/m^2 de rutenio como dióxido de rutenio, en 10 secuencias de revestimiento, estufándose cada secuencia a 500°C durante 20 minutos.

10. La superficie fué revestida adicionalmente con 2 g/m^2 de óxido de tántalo, empleando tántalo, en una concentración de 25 g/litro, como pentacloruro de tántalo en butanol. Para proporcionar esta carga, fueron necesarias 2 capas, siendo estufada cada una de ellas durante 20 minutos, a 500°C , en aire.

15. El revestimiento resultante tenía buena adhesión, bajo sobrepotencial de cloro y excelente durabilidad electro-lítica.

EJEMPLO 4

20. La vía de preparación fué similar a la del ejemplo 3 excepto que la temperatura de estufado fué en todos los casos de 450°C y no de 500°C .

El revestimiento resultante tenía buena adhesión, bajo sobrepotencial de cloro y excelente durabilidad electro-lítica.

EJEMPLO 5

25. Se prepararon también otros ejemplos de la invención, en los cuales los revestimientos de óxido de rutenio mencionados anteriormente fueron reemplazados por revestimientos de aleación platino-iridio en las proporciones relativas de 70:30 respectivamente. Así, en este ejemplo de la invención, se proporcionó un cuerpo de electrodo de titanio con un revestimiento

30.



de 16,5 g/m² de dióxido de titanio, mediante el método descrito en el ejemplo 1. A continuación, se aplicó una capa de 15 g/m² de platino-iridio empleando un número de revestimientos de una composición de pintura que contenía cloruros de platino e iridio disueltos en alcohol butílico saturado con cloruro amónico. Cada revestimiento fue calentado en aire, durante 20 minutos, a 500°C, y para producir esta carga fue necesario el empleo de 15 ciclos de revestimiento y tratamiento en aire. A continuación se aplicó una carga de 15 g/m² de óxido de tántalo mediante el método de aplicación de óxido de tántalo descrito en el ejemplo 1.

Esta muestra fue comparada con un electrodo que había sido preparado del mismo modo pero con la excepción del revestimiento de óxido de tántalo, y con 15 g/m² de dióxido de titanio y 10 g/m² de platino-iridio. El ejemplo típico de la presente invención duró durante un período de tiempo más largo que la muestra comparativa, cuando se ensayaron muestras en forma de hoja por electrólisis de salmuera a una distancia de 3 - 4 mm de un cátodo de mercurio fluyente; a una densidad de corriente de 30 kA/m².

Podrá observarse que en este ejemplo típico, el óxido de tántalo fue aplicado a la superficie exterior del electrodo.

EJEMPLO 6

Se utilizó un pequeño electrodo consistente en tres alambres de titanio, de 3,17 mm de diámetro, conectados a una pieza en cruz por soldadura en fusión. Los alambres fueron atacados en ácido oxálico y revestidos con 15 g/m² de TiO₂ a partir de un baño de ácido sulfúrico, como se describe en el ejemplo 1.



411943

- Los alambres fueron revestidos adicionalmente con 15 g/m^2 de platino-iridio mediante el método del ejemplo 5. A continuación, los alambres fueron cargados con 15 g/m^2 de Ta_2O_5 mediante el método que implica pentacloruro de tántalo disuelto en butanol, descrito en el ejemplo 3. El tiempo y temperatura de estufado fué de 20 minutos a 500°C , para todas las secuencias de revestimiento.
- 5.
- Este electrodo fué acoplado con una carcasa exterior de plástico que tenía su borde inferior a 2 mm de la parte más baja de los alambres. Esto permitió que el electrodo se montara sobre un cátodo de mercurio distando los alambres 4 mm del mercurio y 2 mm del borde plástico.
- 10.
- La presencia del borde, a la vez que no restringe apreciablemente el flujo de electrolito, permite sin embargo el cálculo de densidades de corriente catódicas específicas para la corriente total aplicada a la estructura anódica como un conjunto. Con la distancia global ánodo/cátodo de 4 mm, y una densidad de corriente catódica de 8 kA/m^2 , el sistema fué utilizado para electrolizar 220 g por litro de salmuera a un pH de 2,5 y 70°C . La monitorización ocasional de la carga de revestimiento sobre la superficie de trabajo, no demostró ninguna pérdida significativa. Después de 79 días, la densidad de corriente catódica fué elevada a $22,4 \text{ kA/m}^2$, y aproximadamente en este tiempo se elevó la temperatura del electrolito a 95°C . Esta pieza de ensayo anódica fué operada durante un periodo de tiempo superior a 1 año, con esta densidad de corriente enormemente elevada, en comparación con las densidades de corriente de las células de cloro comerciales, encontrándose todavía en operación.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 7

5. Una muestra de lámina de titanio fué atacada en ácido oxálico y revestida con 16 g/m^2 de TiO_2 mediante el método del ejemplo 1. Esta muestra fué revestida adicionalmente con 10 g/m^2 de platino-iridio mediante el método del ejemplo 5 y con 4 g/m^2 de Ta_2O_5 mediante el método del ejemplo 3, utilizando ambos ingredientes pinturas a base de cloruro estufadas a 450°C . El electrodo resultante tenía buena adhesión, bajo sobrepotencial de cloro y buena durabilidad electrolítica.

10.

EJEMPLO 8

15. Diversos ánodos de titanio, consistentes en estructuras de alambre, fueron dotados con el revestimiento descrito en el ejemplo 6, a excepción de que solamente se aplicaron $7,5 \text{ g/m}^2$ de Ta_2O_5 . Estos ánodos fueron operados en una célula de cloro, tipo mercurio, comercial, con una densidad de corriente catódica de 10 kA/m^2 . Los electrodos fueron monitorizados, con respecto a su desgaste, durante 180 días de electrólisis, no mostrando pérdida alguna de revestimiento.

EJEMPLO 9

20. Diversos ánodos de titanio, consistentes en estructuras de alambre, fueron dotados en primer lugar con un revestimiento de 15 g/m^2 de TiO_2 empleando el baño de ácido sulfúrico descrito en el ejemplo 1. A continuación, fueron proporcionados con una carga de 15 g/m^2 de platino-iridio 70:30, mediante el método descrito en el ejemplo 3. Entonces, fueron proporcionados con una carga final de $7,5 \text{ g/m}^2$ de Ta_2O_5 mediante el método descrito en el ejemplo 1.

25.

30.

Los electrodos fueron operados en una célula de cloro tipo mercurio, comercial, con una densidad de corriente catódica de 10 kA/m^2 . Los electrodos se encontraban aún en ope-



471943
ración satisfactoria después de 180 días.

EJEMPLO 10

5. Se fabricaron electrodos de titanio en lámina, con cargas de 15 g/m² de TiO₂, 15 g/m² de platino-iridio y 5 g/m² de Ta₂O₅, mediante el método descrito en el ejemplo 7, excepto que se utilizó una temperatura de estufado de 500°C en lugar de 450°C.

10. Los electrodos fueron empleados como ánodos en ensayos de electroatracción de cobre, en los cuales se operaron anódicamente en una solución de ácido sulfúrico de 220 g/litro que contenía 40 g/litro de cobre, a 60°C. Los ánodos llegaron a cubrirse ocasionalmente con una capa espesa de óxido de manganeso procedente de las trazas de impurezas del electrolito, pero esta capa pudo eliminarse por disolución en una
15. mezola de ácido nítrico al 10 % más peróxido de hidrógeno. El revestimiento tenía una excelente durabilidad, tal y como fue demostrado por su empleo con éxito en más de 6.000 horas.

EJEMPLO 11

20. De acuerdo con el método del ejemplo 7, se fabricaron ánodos de titanio, con estructura de alambre, siendo las cargas de 10 g/m² de TiO₂, 10 g/m² de platino-iridio y 4 g/m² de Ta₂O₅. Las composiciones de pintura de los revestimientos de platino-iridio y Ta₂O₅, fueron aplicadas por pulverización electrostática empleando una concentración de 25 g/litro de
25. metal, de pintura, como cloruros disueltos en pentanol. Se encontró una excelente durabilidad del revestimiento.

EJEMPLO 12

30. Una lámina de tántalo fué embastecida mecánicamente chorreándola con una mezcla de aire y agua. La superficie fué revestida ulteriormente en la forma descrita en el ejemplo 7.



El revestimiento era adherente y poseía los mismos atributos electrolíticos que los que ya habían sido conseguidos empleando lámina de titanio.

EJEMPLO 13

- 5. Una rejilla de hierro revestida comercialmente con un electrodepósito de tántalo, fué revestida ulteriormente en la forma descrita en el ejemplo 12. El revestimiento era adherente y exhibía las mismas propiedades de revestimiento que las observadas sobre tántalo mismo y sobre titanio.

EJEMPLO 14

- 10. Según el ejemplo 7, se revistió una pieza en forma de hoja, de titanio, de 2 mm de espesor, 10 mm de profundidad y 30 mm de longitud, con 15 g/m² de TiO₂, 15 g/m² de platino-iridio 70:30 y 15 g/m² de Ta₂O₅, en este orden. El electrodo resultó tener un bajo sobrepotencial de cloro.

- 15. El electrodo fué montado a 2 mm por encima de la superficie de un cátodo de mercurio y sumergido en un electrolito de 220 g/litro de salmuera a un pH de 2,5 y una temperatura de 70°C. Después de un periodo sustancial de electrólisis para producir un contenido en sodio relativamente alto en la amalgama, de aproximadamente 0,2 %, el ánodo fué sumergido en la amalgama a una distancia que cubría las partes del lateral de la hoja revestida. A pesar de que las conexiones eléctricas al ánodo y amalgama fueron tales que la fuente de energía suministró una corriente 20 veces superior a la utilizada en la electrólisis normal, dicha inmersión no incrementó la corriente en un grado sustancial. Esta capacidad de la superficie para no pasar elevadas corrientes cuando se presenta la interrupción a la amalgama, es de una importancia práctica sustancial ya que dichos casos se presentan en el
- 20.
- 25.
- 30.

empleo comercial de ánodos en células cloro-álcali de tipo mercurio.

5. Se encontró también que se presenta el mismo efecto cuando el contenido en platino-iridio del revestimiento descrito, se reemplazó por la misma cantidad, medida como rutenio, de óxido de rutenio.

EJEMPLO 15

10. Se emplearon varias células experimentales de laboratorio para ensayar la influencia de la durabilidad de los revestimientos producidos por impurezas en la salmuera. Se hizo recircular salmuera clorada prestándose especial atención al efecto del contenido en clorato elevado (hasta unos 50 g/litro) a la saturación con sulfato de calcio y a la presencia de grafito en polvo en la célula de cloro. La superficie electrodica empleada fué la descrita en el ejemplo 6, a excepción de que solamente se usaron 5 g/m² de Ta₂O₅. El sustrato era titanio. Las condiciones de ensayo eran: distancia ánodo a cátodo, 4 mm; densidad de corriente catódica, 22,4 kA/m².
15. Después de muchas semanas de ensayo, no pudo apreciarse desgaste del revestimiento en dicha salmuera contaminada, en comparación con los revestimientos de control, y no se deterioró el sobrepotencial de cloro.
- 20.

25. Igualmente, se compararon las propiedades de electrodos preparados empleando compuestos orgánicos de tántalo con los electrodos preparados empleando compuestos orgánicos de titanio. En cada caso, se produjo la misma secuencia de constituyentes revestidos, por ejemplo, dióxido de titanio seguido por óxido de rutenio y a continuación el óxido de cualquiera de los metales titanio o tántalo a partir de una composición de
30. pintura que contenía un compuesto orgánico de titanio o tántalo



411543
respectivamente y; en cada caso, el electrodo que llevaba un revestimiento de óxido de tántalo tenía mejores propiedades de electrólisis que el electrodo que llevaba un revestimiento de óxido de titanio. Entre las varias secuencias de revestimientos, se reemplazó la capa de óxido de rutenio mencionada anteriormente por una capa de platino-iridio.

N O T A

5.
10.
15.
20.
Descripta suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a dos solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con los nos. y fechas siguientes: 36.243/72 de 3 de agosto de 1.972 y 36.244/72 de 3 de agosto de 1.972; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE ELECTRODOS PARA PROCESOS ELECTROLITICOS; caracterizándose por lo siguiente:

25.
30.
1.- Procedimiento de fabricación de electrodos para procesos electrolíticos, caracterizado porque comprende tomar un cuerpo de electrodo, del cual por lo menos parte de la superficie está formada por un metal formador de película, y aplicar al metal formador de película un revestimiento que comprende un material resistente al electrolito, electronicamente conductor, y por lo menos un revestimiento que contiene un compuesto de tántalo, y calentar este último revestimiento, en una atmósfera que contiene oxígeno, para producir una capa

497543



consistente en óxido de tántalo.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el material resistente al electrolito, electrónicamente conductor, se elige del grupo consistente en un metal noble, un metal del grupo del platino, una aleación de metales del grupo del platino y un óxido de un metal del grupo del platino.
10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto de tántalo es un compuesto orgánico de tántalo.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto orgánico de tántalo es un resinato.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el compuesto de tántalo es un compuesto inorgánico de tántalo.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto inorgánico de tántalo es un cloruro.
20. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el revestimiento que contiene un compuesto de tántalo se calienta en aire para producir una capa consistente en óxido de tántalo.
25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho calentamiento en aire se efectúa a 450-500°C.
- 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal formador de película del cuerpo del electrodo es titanio.
30. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-



417543
ciones anteriores, caracterizado porque el metal formador de película del cuerpo del electrodo es tántalo.

5. 11.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha capa consistente en óxido de tántalo se proporciona por aplicación del revestimiento que contiene un compuesto de tántalo sobre el material electródico electronicamente conductor.

10. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha capa consistente en óxido de tántalo se proporciona por aplicación del revestimiento que contiene un compuesto de tántalo antes del material electródico electronicamente conductor.

15. 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicha capa consistente en óxido de tántalo se proporciona por aplicación entre las etapas de revestimiento con material electródico electronicamente conductor.

20. 14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque a la superficie del metal formador de película se aplica un revestimiento de una capa de dióxido de titanio antes de la aplicación al mismo del material resistente al electrolito electronicamente conductor, y por lo menos un revestimiento que contiene un compuesto de tántalo.

25. 15.- Procedimiento de fabricación de electrodos para procesos electrolíticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

30.

Madrid, 15 SEP 1973

MARSTON EXCELSIOR LIMITED.

USUAL NOMES Y MODAL
de la Universidad de Gaoia Escocesa