

H.V.



MEMORIA DESCRIPTIVA

para una patente de invención por veinte años, por "Procedimiento para la obtención de fluoruros silicilicos y para su ulterior elaboración en fluoruro" a favor de la Razón Social Chemische Fabrik Griesheim Elektron.- Con residencia en Frankfurt a.M. (Alemania).

-----

En la obtención de fluoruros solubles, se procede casi exclusivamente siendo desarrollado el ácido fluorhídrico del espato fluor mediante ácido sulfurico y del ácido fluorhídrico mediante sal comun o potasa o amoniaco son formados los fluoruros alcalinos correspondientes. Hasta ahora no era conocida una fabricación de estas sales del espato fluor sin obtención previa de ácido fluorhídrico libre.

El procedimiento descrito en lo que sigue hace posible esta fabricación y ofrece de esta manera la importante ventaja técnica de que son suprimidos los trabajos perjudiciales para la salud con ácido fluorhídrico y el empleo de vasijas de plomo (que techni-

1  
camente son empleadas exclusivamente con el ácido fluorhídrico libre).

Este procedimiento se divide en tres secciones:

(1<sup>a</sup>) Obtención de fluoruro silícico alcalino o alcalino térreo del espato fluor mediante ácidos atenuados que suministran sales de cal solubles, en presencia de ácido silícico así como sales alcalinas o alcalino térreas que forman fluoruros silícicos difícilmente solubles.

(2<sup>a</sup>) En la descomposición conocida en sí de los fluoruros silícicos formados mediante amoníaco u otros alcalis para la obtención del fluoruro alcalino.

(3<sup>a</sup>) En el empleo reiterado del residuo producido según (2) para la fabricación de fluoruros silícicos según (1). En este caso por medio de la elección apropiada de la sal alcalina o alcalino de térrea que se ha de emplear puede hacerse que esta se encuentre en todas las fases del procedimiento total en la parte insoluble de los productos de reacción. Esto es conseguido empleando sales de los alcalis o de los alcalis térreos, que no solo forman fluoruros silícicos difícilmente solubles sino también fluoruros difícilmente solubles. Entre los alcalis cumple especialmente estas condiciones el sodio y entre los alcalis térreos el bario.

Según la sección (2) del procedimiento puede también naturalmente descomponerse con hidrato de cal como medio alcalino como ya es en sí conocido, aquellos fluoruros silícicos que forman fluoruros solubles en el cual caso entonces en el empleo de 2 Moléculas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  con dos moléculas de fluoruro se produce a su vez un residuo de ácido silícico y de fluoruro de calcio el cual con arreglo a la primera sección del procedimiento puede ser tratado después. En este caso se tiene en general el inconveniente de que solo es obtenido un tercio del contenido de fluor en el fluoruro silícico como fluoruro alcalino.



Ejemplo 1<sup>o</sup>.

150 kg. de espato fluor molido y el residuo de la carga precedente, son cocidos durante una a dos horas con unos mil kg. de acido clorhidrico al 20 % y 48 kg. de cloruro potasico en el refrigerador de reflujo, filtrados y lavados. El producto de filtración contiene por lo menos 85% de la cal existente en el espato fluor disuelta como  $\text{CaCl}_2$  y ademas el acido clorhidrico en exceso y pequeñas cantidades de compuestos de fluor. El producto de reacción solido es agitado con una lejia potasica o solución de potasa que contenga proximately en cada caso 60 kg. de  $\text{K}_2\text{O}$  filtrado y lavado. El residuo consta de hidrato de acido silicico y espato fluor no descompuesto y queda como parte componente de reacción en la primera parte de la operación. El producto de filtración contiene proximately 85% del fluor contenido en el espato fluor disuelto, como fluoruro potasico, el cual puede ser obtenido siguiendo su elaboración por medio de vaporización.

El producto de acido clorhidrico de la filtración mencionado es convenientemente transformado en amoniacal, en el cual caso se precipitan todas las impurezas como el fluoruro de calcio y el acido silicico y vuelven a ser introducidas en la carga inmediata. Por medio de la introducción de  $\text{CO}_2$  se obtiene toda la cal como carbonato, mientras que de la solución es obtenido cloruro amónico. Si en lugar de acido clorhidrico se emplea ácido nitrico para la descomposición, será separado el producto de filtración como nitrato de calcio sin empleo de  $\text{NH}_3$  convenientemente despues de neutralizar el ácido libre mediante cal, por medio de la filtración de las impurezas existentes y será elaborado en nitrato de cal por medio de vaporización.

Ejemplo 2<sup>o</sup>.

=====

150 kg. de espato fluor molido y el residuo de la carga

precedente son cocidos en el refrigerador de reflujo durante una a dos horas con unos 1.000 kg. de ácido clorhídrico al 20% filtrados y lavados. El producto de filtración contiene por lo menos 85% de la cal existente en el espato fluor disuelta como  $\text{CaCl}_2$ , y además el ácido clorhídrico en exceso y pequeñas cantidades de fluoruro de calcio y fluoruro silícico. El producto de reacción sólido es calentado con unos 200 kg de agua amoniacal al 25%, filtrado y lavado. El residuo consta de hidrato de ácido silícico, fluoruro de sodio y espato fluor no descompuesto o queda como parte componente de reacción en la primera parte de la operación. Las pérdidas en alcali son reemplazadas por la adición de sal común o de fluoruro de sodio. El producto de filtración contiene aproximadamente 85% del fluor existente en el espato fluor disuelto como fluoruro amónico, el cual es mezclado con un pequeño tanto por ciento de fluoruro de sodio. Puede ser convertido en forma conocida mediante sal común en  $\text{NaF}$  o ser utilizado para la obtención de otros compuestos de fluor. La elaboración del producto de filtración de ácido clorhídrico se verifica como en el ejemplo 1.

A la primera sección del procedimiento hay que observar aun lo siguiente. La formación de fluorhidrato silícico se verifica solo incompletamente sin la adición de sales alcalinas o alcalinos térreas, que forman fluoruros silícicos difícilmente solubles, porque el ácido libre solo es permanente hasta las soluciones al 13% y en concentraciones mas elevadas se separa el  $\text{HF}$  e influye asi desfavorablemente en el equilibrio de la reacción. Esto es impedido por la adición de las sales mencionadas.

Por medio de la adición del residuo obtenido que contiene aproximadamente todo el espato fluor no descompuesto se hace casi completo el beneficio en fluor.

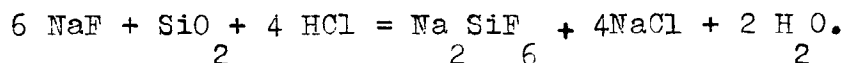
En caso de necesidad puede renunciarse a la descomposi-



ción de los fluoruros silicicos producidos segun el nuevo procedimiento. (sección 1<sup>a</sup> de las tres secciones mencionadas del procedimiento) y se obtiene estos fluoruros silicicos aun como producto final.

Como puede verse en los ejemplos debe ser empleado un exceso de proximately el 40% de acido clorhidrico por encima de la cantidad teóricamente necesaria para que el espata fluor sea descompuesto en cantidad suficiente.

Se ha demostrado. ahora que puede evitarse casi completamente este exceso de acido clorhidrico si el residuo obtenido por medio del tratamiento de los fluoruros silicicos con medios alcalinos, por ejemplo amoniaco, (que en lo que sigue se designara abreviadamente por "residuo alcalino") se trata previamente con la lejia acida de cloruro de calcio, en el cual caso se verifica la siguiente reacción:



La formación del fluoruro silicico segun la igualdad precedente, se verifica, segun fue encontrado, ya en una concentración acida 0,3% y aun mas, de modo que el acido clorhidrico empleado puede ser aprovechado casi completamente. El residuo solido asi tratado previamente con el acido sobrante, es transformado ahora con el aumento del espata fluor con la cantidad teórica total de acido clorhidrico, (es decir 2 moleculas de HCl por 1 molecula de CaF<sub>2</sub>) en el cual caso el espata fluor es casi completamente descompuesto.

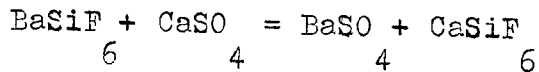
Ejemplo 3<sup>o</sup>.  
=====

Para la obtención de fluoruro amónico son calentados 200 gr. de NaSiF<sub>6</sub> de agua amoniacal que contiene unos 100 kg. de NH<sub>3</sub> y despues de verificada la transformación, filtrados. El re-

duo alcalino lavado consta de  $\text{NaF}$  y  $\text{Si(OH)}_4$ , es agitado con la legia de cloruro de calcio resultante de la formación del  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  con arreglo a los ejemplo 1 y 2. Despues de la transformación es filtrado y el residuo lavado es calentado con acido clorhídrico fuerte que contenga proxiamamente 155 kg de sal común, filtrado y lavado. El espato fluor es descompuesto hasta el 85-95 %.

El producto consta a su vez de unos 200 kg. de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  el cual vuelve a ser elaborado con arreglo al presente ejemplo 3<sup>o</sup>. De esta manera puede ser repetido el procedimiento de modo que la descomposición del espato fluor se verifica mediante aprovechamiento del contenido ácido de la legia residual, practicamente sin gasto de ácido clorhídrico en exceso.

Los productos obtenidos en la primera fase del procedimiento que en lo que sigue se designa por "residuo I" como tambien el "residuo II" en la descomposición de los mismos por medios alcalinos contiene mezcladas con ellos la mayor parte de las impurezas insolubles que se encuentran en el espato fluor natural, de modo que despues de reiterada utilización de los residuos se produce un enriquecimiento de los mismos en impurezas. Esto exige una elaboración eventual de estos residuos en interes de la recuperación del acido silicico capaz de reacción, el cual con arreglo al presente invento, se verifica del modo siguiente: Los residuos I producidos en el procedimiento son agitados con sulfatos en una solución ligeramente acida, cuyos metales puedan formar fluoruros silicicos solubles. Para esto son tomados en consideración especialmente, los sulfatos de amonio, de magnesio y de calcio. El empleo del yeso, ofrece en este caso la ventaja de que en virtud de su dificil solubilidad puede ser elaborado con un exceso. La transformación con los sulfatos añadidos se completa segun la igualdad en si conocida.



El sulfato de bario insoluble, al que mezcladas todas las impurezas del residuo es separado por filtración del  $\text{CaSiF}_6$  que se encuentra en disolución. En la solución de este último es introducido amoniaco por medio de lo cual es recuperado todo el fluor y al mismo tiempo es formado un nuevo residuo que consta de ácido silicico y de espato fluor. Este residuo es a su vez introducido en el procedimiento.

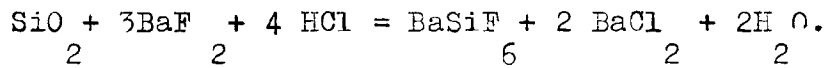
Mientras que el modo de trabajo que se acaba de describir todo el bario existente en el residuo se pierde como sulfato de bario impurificado, pueden recuperarse  $\frac{2}{3}$  del bario en forma de cloruro si se trata el residuo de la descomposición del fluoruro silicico de bario con medios alcalinos, por ejemplo, amoniaco, primeramente con acido clorhidrico como se ha descrito mas detalladamente en el ejemplo 3, y se filtra y no se procede hasta entonces a la transformación con uno de los sulfatos mencionados.

Ejemplo 4.  
=====

El residuo del bario I vuelto a emplear constantemente para la descomposición del espato fluor, despues de 10 a 15 veces de utilizado y luego que la solución ácida de cloruro de calcio ha sido separada por filtración, es agitado con ácido clorhidrico debil y tal cantidad de yeso que por una molecula de  $\text{BaSiF}_6$  corresponda una molecula de yeso. Despues de esto, es filtrado, lavado y el producto de filtración es transformado con amoniaco en pequeño exceso y vuelto a filtrar. El nuevo residuo contiene todo el ácido silicico capaz de reacción asi como algo de fluoruro de calcio facilmente descomponible nuevamente formado; este vuelve a ser utilizado como residuo II.

Ejemplo 5.

Los residuos II son agitados con un exceso de ácido clorhídrico atenuado, por medio de lo cual son separados como cloruros solubles  $\frac{2}{3}$  del bario y son obtenidos:

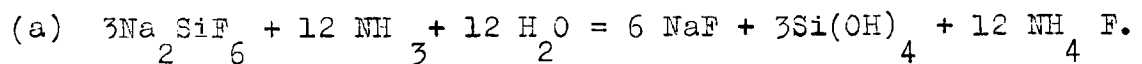


Después de esto el  $\text{BaSiF}_6$  impuro restante es transformado con yeso y filtrado. El producto de filtración que contiene  $\text{CaSiF}_6$  vuelve a ser tratado como en el ejemplo 4. Del residuo que consta de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{CaSO}_4$  con las impurezas puede ser transformado el ácido silícico capaz de reacción, por ejemplo mediante soluciones fluoromoniacaes aciduladas, transformado en fluoruro silícico amoniacal por medio de la introducción y obtenido de amoniacal.

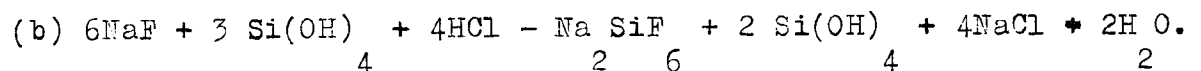
El modo de trabajo descrito en los ejemplo 4 y 5, se limita a la recuperación de los compuestos de bario y del ácido silícico de los residuos que contienen bario y fuertemente enriquecidos en impurezas.

Para los residuos impurificados en la obtención de fluoruros silícicos difícilmente solubles puede emplearse ahora el siguiente procedimiento y recuperar el ácido silícico capaz de reacción puro.

El producto que consta por ejemplo, de fluoruro silícico de sodio, el cual contiene las impurezas procedentes del espato fluor es agitado con alcalis, por ejemplo amoniacal, y lavado:



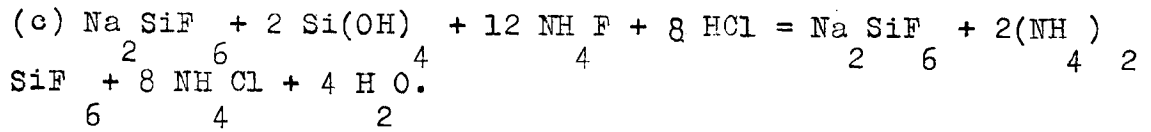
El residuo es agitado después con ácido atenuado, por ejemplo ácido clorhídrico:



El nuevo residuo que consta de  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y  $2\text{Si(OH)}_2$  y contiene aun las impurezas, es lavado y tratado ahora con sal de fluor por ejemplo el fluoruro de amonio obtenido según (a) y tratado con



ácido.



Del fluoruro silicico amoniacal disuelto puede ahora obtenerse con amonio el acido silicico en forma pura capaz de reaccion para el ulterior empleo con arreglo a los ejemplos I y II; el fluoruro silicico de sodio dificilmente soluble segun (c) es decir, teoricamente 1/3 del fluoruro silicico obtenido en la elaboracion segun (a), permanece en las impurezas y es separado con estas.

El empleo de este procedimiento de fluoruro silicico de bario impuro, puede recibir el complemento en el sentido del procedimiento segun los ejemplos 4 y 5, despues de la ejecucion de la transformacion segun la igualdad (c), de que despues de la separacion del fluoruro silicico de amonio se verifique la transformacion del BaSiF<sub>6</sub> e impuro con yeso y luego la descomposicion alcalina del fluoruro silicico de calcio; de esta manera es recuperada en forma capaz de reaccion la cantidad total del ácido silicico contenido en el BaSiF<sub>6</sub> impuro.

Para el caso en que sean elaborados fluoruros silicicos de metales impuros y dificilmente solubles, cuyos fluoruros sean facilmente solubles (por ejemplo fluoruro de potasio) resulta de la igualdad (a) que las impurezas permanecen en el ácido silicico, aqui puede ser recuperado (sin la fase intermedia segun la igualdad b) el ácido silicico puro fundandose en el tratamiento segun la igualdad (c) por medio de la conversion intermedia en fluoruro silicico de amonio y su descomposicion alcalina.

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

1.- Procedimiento para la fabricación de fluoruros silicicos y fluoruros solubles de los fluoruros dificilmente solubles como el espató fluor, mediante ácidos atenuados en presencia de ácidos silicicos, caracterizado porque se añade a la mezcla de reacción sales alcalinas o alcalino térreas las cuales forman fluoruros silicicos dificilmente solubles y porque son empleados ácidos que forman con el metal de fluoruro de partida sales solubles, despues de lo cual los fluoruros silicicos formados son elaborados en forma conocida con medios de reacción alcalina en fluoruros alcalinos y el residuo en este caso producido vuelve a ser empleado para la ejecución del procedimiento.

2.- Procedimiento según la conclusión 1, caracterizado porque son empleadas sales alcalinas o alcalino térreas tales que al mismo tiempo forman fluoruros dificilmente solubles y fluoruros silicicos dificilmente solubles.

3.- Procedimiento para la obtención de fluoruros silicicos y para su ulterior elaboración en fluoruro, tal y como se describe y se reivindica en la presente Memoria.

Consta esta Memoria de diez páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 2 de Junio de 1925.

Leocadio López y López

P.P.

