

del sulfato del calcio resultante es de una importancia capital para el desarrollo del procedimiento.

En efecto, se ha comprobado que puede obtenerse un buen precipitado de sulfato de calcio fácilmente separable realizando la reacción de tal manera que el sulfato de calcio que se forma en la misma se obtenga esencialmente en forma de CaSO_4 con $1/2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) o menos, o en forma de anhídrido, o como mezclas de CaSO_4 con $1/2 \text{H}_2\text{O}$ o menos y de anhídrido.

Conocida es ya, por ejemplo, como se establece que en el capítulo sobre "yeso y anhídrido" de J.H. van't Hoff, entre otras publicaciones (Revista físico-química XLV, 1903, Pág. 257), la formación del sulfato de calcio en diferentes formas cristalinas, por ejemplo, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1 1/2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ y en anhídrido soluble e insoluble, o su transformación en estas formas dependen de la tensión del agua del cristal. Si por ejemplo, se mezcla y calienta una solución saturada de cloruro de sodio con $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, tiene lugar una transformación en $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ a una temperatura aproximada de 76° , es decir, que a esta temperatura la tensión del agua de cristalización de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ es mayor que la de la solución saturada de cloruro de sodio. La condición para que el sulfato de calcio formado por la reacción entre el fosfato de calcio y el ácido sulfúrico tenga un contenido de agua igual o inferior al de $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, consiste, por consiguiente, en el hecho de que la tensión del vapor, por lo menos durante un cierto periodo de tiempo, no rebase de un determinado límite máximo, el



cual vuelve a depender de la temperatura. Por lo tanto, para la realización práctica del procedimiento se mantendrá una tensión tan baja del vapor mediante la elección de los componentes de la reacción, de la concentración, de la temperatura y de la presión, mientras tiene lugar la transformación, que pueda obtenerse con seguridad el sulfato de calcio de la calidad y composición deseadas.

Ahora bien, se han realizado ensayos para establecer en que forma se obtiene el sulfato de calcio en la fabricación del ácido fosfórico conforme a los procedimientos ya conocidos. Pero, al llevar a cabo estas tentativas se eligieron relaciones de masa y calidad de las materias que tomaron parte en la reacción en exacta y precisa correspondencia con las proporciones de la fabricación del ácido fosfórico por el procedimiento conocido de la decantación continua por contracorriente. La relación molecular entre H_2SO_4 y el agua resultó en estos experimentos 0.053 mol. H_2SO_4 por 1 mol. H_2O , mientras que la temperatura se mantuvo a $70^\circ C$. Terminada la reacción se examinó el yeso precipitado y su contenido de agua de cristalización resultó ser de 20.8%. Y como quiera que $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ contiene teóricamente 20.9% de agua de cristalización, claro está que el precipitado obtenido contenía precisamente esta misma composición.

Se hicieron ulteriores ensayos e investigaciones para hallar en que modo el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico influyen sobre el contenido de agua de cristalización del sulfato de calcio en las diferentes concentraciones y temperaturas.



00

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tiene un contenido de agua de cristalización de 20.9% y $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ de 6.2%. Al verificar estas pruebas, cada uno de estos dos cuerpos por si mismos, cuyos contenidos de agua de cristalización fueron previamente comprobados, se mezcló con los mencionados ácidos a diferentes temperaturas y concentraciones, determinándose las variaciones de dichos contenidos después de lavar los cuerpos con alcohol y de secarlos luego por la incandescencia.

se halló entonces que las concentraciones más fuertes de ácido sulfúrico (al 50% y más) separan rápidamente la mayor parte del agua de cristalización tanto de la combinación $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como también de la combinación $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ y precisamente ya a la temperatura ordinaria. Aún con mayor rapidez se separa el agua de cristalización a los 100°C; en este caso basta con una concentración aproximada de 27% H_2SO_4 para obtener una considerable separación del agua. Sin embargo, con el empleo del ácido fosfórico hubo necesidad de operar con una concentración más fuerte y a una temperatura más alta. Tratando $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ por espacio de cuatro horas con H_3PO_4 al 27% se obtuvo a la temperatura ordinaria un contenido de agua de 19%, es decir, esencialmente $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y por el contrario a 100°C, 4.38%, lo cual quiere decir que una parte del sulfato de calcio se transformó en anhídrido o en una forma hidratada inferior a $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$.

Si se condensa el fosfato de calcio con el ácido sulfúrico de determinada concentración, la concentración del ácido sulfúrico baja rápidamente al mismo tiempo que se eleva la concentración del



3
A

ácido fosfórico recientemente formado. Es decir, que sobre el sulfato de calcio influye tanto el ácido sulfúrico como el ácido fosfórico, pero con mayor fuerza el último. La concentración del ácido fosfórico depende naturalmente de la del ácido sulfúrico inicial. Ahora bien, conforme al invento la relación molecular entre H_2SO_4 y H_2O en la mezcla reactiva al principio de la reacción debe ser superior a 0.10 mol. H_2SO_4 por molécula de H_2O . En este caso y en el supuesto de que la temperatura se mantenga convenientemente, se obtiene un sulfato de calcio con un contenido de agua de cristalización que corresponde o es inferior a la combinación $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$, bien en forma de anhídrido o como mezclas de $CaSO_4$ con $1/2 H_2O$ o menos y anhídrido. El precipitado de sulfato obtenido de esta suerte se deja separar fácilmente de la solución de ácido fosfórico. El valor indicado de la concentración de ácido sulfúrico representa un límite inferior el cual es conveniente rebasar en la práctica. De los ensayos practicados en este sentido se desprende que conviene emplear concentraciones aproximadas de 0.12 - 1.15 mol.

H_2SO_4 por mol. de H_2O .

También en la indicada concentración más baja de 0.10 mol. H_2SO_4 por 1 mol. de H_2O la concentración del ácido sulfúrico es más alta que en los procedimientos ya conocidos. En estos procedimientos en los que se persigue una concentración esencialmente baja del ácido sulfúrico para evitar la de sales férricas en cantidades demasiado grandes, se emplea un ácido sulfúrico de 15 a 20° Bé (correspondientes a una concentración de un 17 a un 25% de H_2SO_4).



(véase Schucht: La fabricación del superfosfato). Posteriormente se ha empleado ácido sulfúrico de una concentración hasta de 20° Bé, obtenido por la dilución de un ácido sulfúrico más fuerte en agua acidulada fosfórica. (Véase Waggaman & Easterwood; Acido fosfórico, fosfatos y abonos fosfatados, 1927). El ácido sulfúrico de 30° Bé posee en estado químicamente puro un contenido de 35% de H_2SO_4 o aproximadamente de 0.10 mol de H_2SO_4 por 1 mol. de H_2O ; pero como debe tenerse en cuenta el contenido en ácido fosfórico y sulfato de calcio del agua de lavado agregada, la razón $H_2SO_4 : H_2O$ es de hecho muy inferior a 0.10. En el conocido procedimiento de la decantación por contra-corriente se rebaja el ácido sulfúrico de 60° Bé con agua de lavado de 16 a 17° Bé, lo cual comprende aproximadamente a un contenido de 10% de P_2O_5 , hasta obtener un ácido de 27 a 30° Bé. Calculando en esta mezcla la relación molecular entre H_2SO_4 y H_2O , resulta una concentración aproximada de solamente de 0.05 mol. de H_2SO_4 por 1 mol. de H_2O .

Como se ha dicho anteriormente, los experimentos realizados con el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el fosfato de calcio demostraron que una elevación de temperatura influye sobre el sulfato de calcio obtenido haciendo disminuir su contenido en agua de cristalización. La temperatura requerida para obtener en la fabricación del ácido fosfórico por la fosforita y el ácido sulfúrico un precipitado de sulfato de calcio con un contenido en agua correspondiente o inferior a la combinación $CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$, depende del modo como se realice la



condensación y de la composición de los cuerpos que entren en la reacción. La influencia de estos factores sobre la temperatura se explica con mayor detalle en una memoria descriptiva de una patente que se solicita al mismo tiempo que ésta. En ella se señala en 80° el límite más bajo para la temperatura que debe alcanzar la mezcla reactiva durante la reacción. Pero es preciso rebasar considerablemente este límite si no se quiere que la reacción resulte excesivamente larga. En los procedimientos empleados hasta ahora se ha hecho uso de temperaturas más bajas.



E J E M P L O

700 kg. de fosfato en bruto pulverizado de un 3.98% de humedad y un 30.16% de P_2O_5 , calculados con respecto a un material seco, se mezclaron con 503 litros de ácido sulfúrico que contenían 76.37% de H_2SO_4 y 220 litros de agua y se calentó luego la mezcla a una temperatura máxima de 137°C. En el caso de calentarse el agua o el ácido antes de la reacción y de realizarse esta última en un autoclave, basta con el calor de la reacción o con el calor que se desprende durante la dilución del ácido sulfúrico para alcanzar la expresada temperatura. Transcurridos 35 minutos se refrigeró la masa por la inyección de aire, se separó el ácido fosfórico resultante del residuo compuesto principalmente de sulfato de calcio y se lavó con agua este último. Determinada la cantidad de agua de cristalización contenida en el sulfato de calcio resultó ser de 2.08%; el residuo se mantuvo muchos días sin endurecerse.

Un resultado análogo, es decir un sulfato de calcio con un contenido en agua de cristalización de 6.2%, con la combinación de CaSO_4 de $1/2 \text{H}_2\text{O}$ o menos puede también obtenerse a temperaturas más bajas que las anteriormente indicadas. Pero entonces se deberá alargar correspondientemente el periodo de la reacción.

El procedimiento según el invento no se limita, sin embargo, a la fabricación del ácido fosfórico, sino que resulta también especialmente apropiado a la preparación de productos que contengan ácido fosfórico, o de productos en cuya fabricación entra el ácido fosfórico. Se puede, por tanto, emplear este procedimiento en unión de otros conocidos por sí mismos, o bien hacer en él otras adiciones o modificaciones, siq que por ello se altere su principio esencial.

Igualmente, el ácido fosfórico o los productos que lo contienen fabricados conforme al presente invento se prestan especialmente a la preparación de otros productos fosfóricos. Como ejemplo de tales modificaciones del procedimiento y del empleo de los productos obtenidos por un procedimiento modificado puede citarse un superfosfato doble que se ha llegado a fabricar haciendo uso del ácido fosfórico obtenido conforme al invento; el superfosfato al cual se ha agregado dicho ácido fosfórico para elevar su contenido en ácido fosfórico soluble; otros abonos de fosfatos y ácido fosfórico, principalmente el fosfato amónico y el fosfato cálcico, o mezclas de dos o más de los fosfatos dobles mencionados y los superfosfatos y otros fosfatos o abonos en mezcla o



unión con el superfosfato corriente.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Alemania, el 7 de Julio de 1928, bajo el número K.110.217, a nombre del inventor Mr. Sven Gunnar Nordengren, se acoge a los beneficios del artículo 16 de la Ley de Propiedad Industrial.

- o - N O T A - o -

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

1° - Un procedimiento para la fabricación de ácido fosfórico y de otros productos que lo contienen, tales como los superfosfatos dobles, el superfosfato y otros fosfatos, especialmente el fosfato amónico y el fosfato cálcico, o mezclas de dos o más de los mencionados superfosfatos dobles, superfosfatos o fosfatos o productos que contengan ácido fosfórico en mezcla o en unión con el superfosfato corriente obtenido del ácido fosfórico y de las primeras materias que contienen calcio y del ácido sulfúrico, el cual procedimiento se caracteriza por el hecho de que la reacción entre las primeras materias y el ácido sulfúrico se practica de tal manera que el sulfato de calcio que se forma durante aquélla se precipita en su parte esencial como CaSO_4 con $1/2 \text{H}_2\text{O}$ o con menos agua de cristalización, o como anhídrido, o como mezcla de CaSO_4 con $1/2 \text{H}_2\text{O}$ o menos agua de cristalización, por medio del anhídrido, prosiguiéndose luego del modo conocido la elaboración, en algunos casos, del ácido fosfórico obtenido en productos que contengan el ácido fosfórico.

2°. Un procedimiento según lo reivindi-

cado en el punto 1º, caracterizado por el hecho de elegirse conveniente los componentes de la reacción, la concentración, la temperatura y la presión durante la transformación por lo que se obtiene una tensión tan baja del vapor que puede conseguirse con seguridad sulfato de calcio de la composición indicada en el punto anterior.

3º - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º o 2º, caracterizado por el hecho de que la relación molecular entre H_2SO_4 y H_2O en la mezcla reactiva al comienzo de la reacción rebasa en 0.10 mol. de H_2SO_4 por 1 mol. de H_2O .

4º - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1º a 3º, caracterizado por el hecho de que la mezcla reactiva es elevada durante la dilución a temperaturas de 80°C. como minimum.

5º - Un procedimiento para fabricar ácido fosfórico y productos que lo contengan.

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

Esta Memoria consta de diez hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 4 de abril de 1929.

P. A.
Alberto de Eizaburu
Por Poder

