

10 ácidos tiónicos o politiónicos o politionatos y sus
análogos, o mezclas de tales cuerpos.

15 El arsénico se separa en este caso como sulfuro, que puede extraerse fácilmente de la solución libre o prácticamente libre de arsénico. El procedimiento se presta especialmente también para eliminar el arsénico de ácidos concentrados, sobre todo del ácido sulfúrico concentrado, por ejemplo el de más de 50-66°Be, del que no era posible hasta ahora retirar sino en cantidad limitada el arsénico por vía directa. Ciertamente, se ha propuesto ya diluir primero tales ácidos concentrados con agua,



20 por ejemplo, a 47-48°Be, precipitar luego con hidrosulfato el arsénico como sulfuro, y después de retirar el sulfuro de arsénico separado, concentrar de nuevo el ácido al grado que convenga. Pero este procedimiento, en virtud de la necesidad de diluir y condensar de nuevo el ácido, es sumamente costoso, y el tratamiento directo, por ejemplo, de ácido sulfúrico concentrado con sulfhidrato tropieza con la dificultad de que éste, como es sabido, se descompone por obra del ácido sulfúrico concentrado a más de 50°Be, desprendiendo azufre. Aplicando el procedimiento del invento, se pueden evitar los inconvenientes apuntados, y separar el arsénico de ácidos o líquidos que los contengan, en cualquier concentración, con la máxima comodidad y economía en el empleo de precipitantes relativamente baratos y de fácil dosificación, llegando en la separación hasta el límite de evidencia, por ejemplo, hasta 0,0001% y menos, y aún a la completa desaparición de la reacción ar-

40

senical. La conversión se efectúa del modo mas sencillo añadiendo la cantidad calculada de tiosulfato, por ejemplo, en forma de solución, al ácido sometido a limpieza, pudiendo asegurarse una mezcla perfecta y rápida por medio de dispositivos mecánicos, por ejemplo, batidoras de tipo conocido, inyección de gases, etc. La precipitación puede producirse a la temperatura ordinaria. En general, conviene evitar que la temperatura suba mas de 35-50°, según la concentración del ácido que se limpia. Por consiguiente, se recomienda en su caso enfriar el líquido mientras se incorpora el precipitante, por ejemplo, en forma de solución, o emplear aquel ya enfriado previamente, y enfriándolo mas si hace falta durante esta incorporación.

45

50



Como precipitantes pueden emplearse, por ejemplo, tiosulfatos de las clases mas diversas, fuera de los alcalinos, por ejemplo, el tiosulfato de sodio o de amonio, y tambien los alcalinoterrosos, como el de bario, el de plomo, etc. El empleo de tiosulfatos cuyos cationes, por ejemplo, Ba y Pb, forman asociaciones poco solubles con el ión SO_3 , tiene la ventaja de que los cationes de las sales de precipitación no quedan entonces en el ácido, como cuando se utilizan tiosulfatos alcalinos, sino que se separan en forma de sulfatos, pudiendo retirarse del líquido en unión del sulfuro de arsénico, por ejemplo, mediante filtración por piedras porosas o por otros métodos conocidos.

55

Al realizar el invento, los precipitantes, por ejemplo, el tiosulfato de sodio pueden añadirse al ácido, por ejemplo, ácido sulfúrico de

60

65

70

75

60-66°, en exceso (18-20 partes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ por cada parte de arsénico) en forma de solución acuosa de 20-40% aproximadamente, precipitándose el arsénico existente como sulfuro. El exceso del precipitante se retira después de predipitar el sulfuro de arsénico en forma conveniente, agregando, por ejemplo, una pequeña cantidad de oxidante, que puede ser un bióxido de hidrógeno al 3%, pues de otro modo el tiosulfato excesivo que queda en el ácido sulfúrico, a consecuencia

80



85

de desprenderse azufre, da fácilmente lugar a que el ácido se enturbie más tarde. En cambio, este método operatorio tiene el inconveniente de que por evitar un enturbiamiento del ácido después de filtrar el precipitado de sulfuro de arsénico, ha de agregarse el bióxido de hidrógeno antes de la filtración; y cuando la subsiguiente filtración requiere mucho tiempo, sobre todo, es fácil que se disuelva de nuevo una pequeña cantidad de arsénico.

90

En consecuencia, se recomienda en general evitar grandes excesos de precipitante, lo cual es fácil de lograr calculando exactamente el contenido del ácido en arsénico antes de la precipitación sin emplear más precipitante, por ejemplo, tiosulfato,

95

que el que tiene a corresponder al tratamiento de un ácido sulfúrico que contenga 0,1% de arsénico, 5-8 partes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ por una de As encontrado; esta relación debe tomarse naturalmente como ejemplo

100

nada más, y puede variarse en más o en menos según los casos. En este método operatorio, la cantidad de tiosulfato que queda en el ácido es tan pequeña que solo se produce una pequeña separación de azufre,

105

que termina prácticamente ya a las veinticuatro horas. Así, pues, si se deja reposar el ácido en la proporción indicada con tiosulfato, antes de filtrar el precipitado de As, unas veinticuatro horas, o mas todavía, cuarenta y ocho horas, el filtrado queda completamente claro.

110



115

Frente a la precipitación con ácido sulfhídrico, el procedimiento tiene la ventaja, prescindiendo de servir también para ácidos muy concentrados, por ejemplo, ácido sulfúrico de mas de 50°Pé. de su gran baratura por la simplificación de los aparatos, ya que se prescinde del destinado a desarrollar el ácido sulfhídrico y el de convertirlo con el ácido. Además permite dosificar con mas comodidad y exactitud el precipitante, y suprime la molestia del olor y el riesgo de envenenamiento.

120

Otra ventaja consiste en que un contenido cualquiera de SO₂ en el ácido que ha de limpiarse carece de influencia sobre el tiosulfato, mientras que utilizando ácido sulfhídrico, consume esta substancia para separar azufre conforme a la conocida ecuación de reacción,

125

Quando se tratan ácidos que contengan óxidos elevados de nitrógeno, como el ácido nítrico o nitroso, conviene retirar estas impurezas antes del tratamiento previo con tiosulfatos, por ejemplo, tratando con SO₂, inyección de aire, etc., pues basta

130

con excasas cantidades de ellas para dificultar o impedir por completo la precipitación del sulfuro de arsénico. El empleo de SO₂ para este objeto se aconseja sobre todo porque, como queda dicho, el exce-

135

so de SO_2 no tiene importancia para la precipitación del arsénico con tiosulfato o ácido tiónico.

140

La eliminación de nitrógeno puede lograrse ventajosamente también mezclando la solución antes de precipitar con tiosulfato, con pequeñas cantidades de urea, añadiendo el precipitante varias horas después de incorporar la urea.



145

La circunstancia de que un contenido en SO_2 de los líquidos tratados no perjudique en nada el proceso de precipitación, tiene una gran importancia puesto que permite someter también al tratamiento conforme al invento los ácidos sulfúricos que,

150

como suele suceder a partir de la eliminación del nitrógeno, contienen cierta proporción de SO_2 , por ejemplo, 2 gramos en litro. De aquí se deriva una aplicación muy valiosa del procedimiento para fabricar ácido sulfúrico de contacto, separando por lavadura el arsénico de los gases de calcilación con SO_2 con ayuda del ácido sulfúrico. Esta lavadura se hace con ácido frío, que recoge el arsénico y absorbe al mismo tiempo SO_2 . Hasta ahora, el ácido sulfúrico arsenioso así obtenido, inútil ya para la fabricación de ácido sulfúrico, y que representa un 10 a 15% de la producción, tenía que entregarse como producto secundario, por ejemplo, a las fábricas de superfosfatos. En cambio así puede separarse el arsénico de este ácido, conforme al invento, con ayuda de tiosulfato de sodio, por ejemplo, y utilizarse el ácido limpio para recoger con el SO_3 formado detrás de los hornos de contacto, devolviendo al proceso de este modo el ácido de lavadura en for-

155

160

165 ma de H_2SO_4 al 100%. También puede servir otra vez el ácido libre de arsénico conforme al invento, como ácido de levadura. Esta forma de ejecución ofrece además la ventaja de que en este caso es posible limitarse a separar del ácido solo una parte, que puede ser la mayor, del arsénico. Con esto, el aprovechamiento del tiosulfato es naturalmente más completo, pues no hace falta usar con exceso el precipitante, como al separar los últimos vestigios del arsénico.

170

175 Para separar del ácido o del líquido los precipitados de sulfuro de arsénico obtenidos conforme al invento, resulta ventajoso efectuarla agregando materias muy divididas no atacadas por el límite ácido, como, por ejemplo, óxido de aluminio derretido, etc. Al elegir estas sustancias o su forma de empleo, se atenderá en cada caso al peso específico y a las dimensiones de granulación, según las propiedades físicas del líquido que haya de limpiarse de arsénico, sobre todo su peso específico y su viscosidad. Eventualmente, la idoneidad de las sustancias tenidas en cuenta y su forma de aplicación más ventajosa podrán determinarse fácilmente en cada caso mediante un sencillo ensayo.



180

185

190

195

200

siempre lo mismo despues que antes de precipitar, de modo que el precipitante se incorpore con fuerte agitación en el líquido ácido finamente dividido con el complemento, por ejemplo, arena. La separación de los precipitados obtenidos puede hacerse decantando y filtrando en caso necesario el limo que queda, o filtrando todo el líquido de precipitación a traves de piedras porosas, obteniéndose así eventualmente, en comparación con el sistema de filtrar sin emplear los agregados que se mencionan, la ventaja de una rapidez de filtración considerablemente mayor.

205



210

EJEMPLOS.

1) 5 litros de un ácido sulfúrico de 60°Bé, con 0,09% de arsénico, se mezclan a temperatura ordinaria, agitando, con una solución de tiosulfato de sodio al 40%, en la proporción de 6 gr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por 1 gr. de arsénico pudiendo elevarse la temperatura hasta 50°. El sulfuro de arsénico se precipita en forma de fácil filtración. El ácido contiene despues de precipitado menos de 0,001% de arsénico.

215

220

2) Un ácido sulfúrico con 92% de H_2SO_4 y 0,139% de arsénico se precipita agitando con una solución de tiosulfato al 40%, en la proporción de 7 gr. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por 1 gr. de arsénico. Se recomienda mantener la temperatura por debajo de 50°. El ácido se deja filtrar muy bien y el contenido en arsénico del filtrado es inferior a 0,001%

225

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, el 13 de noviembre de 1929,

bajo el número M.112.627 IV/121, se acoge a los beneficios del artículo 51 de la Ley de Propiedad Industrial.

230

-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:

235



240

1º.- Un procedimiento para eliminar el arsénico de ácidos, especialmente ácido sulfúrico de concentración cualquiera o soluciones que lo contengan, caracterizado por precipitarse el arsénico como sulfuro de arsénico mediante tratamiento de los ácidos o soluciones ácidas con oxácidos de azufre que contengan a lo menos dos átomos de azufre en combinación directa, como tiosulfato u otros ácidos tiónicos o politiónicos y sus análogos o sus sales, o mezclas de estas sustancias.

245

2º.- Un procedimiento conforme se reivindica en el punto 1º, caracterizado por el empleo de tiosulfatos, por ejemplo, tiosulfato de sodio.

250

3º.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º y 2º, caracterizado por el uso de sustancias como los tiosulfatos de bario y plomo, que contienen los componentes que se precipitan en unión de otros como Ba, Pb, etc., apropiados para formar con ácido sulfúrico asociaciones difícilmente solubles o insolubles.

255

4º.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º a 3º, caracterizado por usarse los precipitantes en ligero exceso, destruyéndose las cantidades excesivas, con preferencia

260

antes de separar de la solución el precipitado de sulfuro de arsénico, mediante oxidantes como, por ejemplo, el superóxido de hidrógeno.

265

5°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 3°, caracterizado por emplearse el precipitante en una cantidad ajustada con la mayor exactitud posible al contenido en arsénico del ácido, por ejemplo, empleando tiosulfatos al despojar de arsénico una relación de mezcla de ácido sulfúrico con 0,1% aproximadamente de As en unas 5-8 partes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$ por una parte de As.



270

6°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 5°, caracterizado por que al tratar ácidos que contengan óxidos elevados de nitrógeno, aquellos se despojan de sus impurezas del modo mas completo posible, antes de añadir los precipitantes, por tratamiento con medios para eliminar el nitrógeno, como, por ejemplo, SO_2 , urea, inyección de aire u otros.

275

7°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 6°, caracterizado por someterse el ácido con SO_2 al tratamiento de los puntos que anteceden.

280

8°.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1° a 7°, caracterizado por someterse al tratamiento reivindicado en los puntos anteriores el ácido sulfúrico arsenioso resultante de la eliminación de arsénico de los gases de calcinación en la fabricación por contacto de ácido sulfúrico.

285

9°.- Un procedimiento conforme se rei-

290

vindica en los puntos 1º a 7º, caracterizado porque, al emplear en circuito o ciclo ácidos para quitarles el arsénico, por ejemplo, ácido sulfúrico arsenioso resultante de la eliminación de arsénico de los gases al fabricar ácido sulfúrico por el procedimiento de contacto, el arsénico se separa en cada caso del ácido hasta el punto posible sin necesidad de exceso apreciable de precipitante.

295

10.- Un procedimiento conforme se reivindica en los puntos 1º a 9º, caracterizado por mejorarse la facultad de sedimentación o filtración de los precipitados de sulfuro de arsénico obtenidos, agregando antes o después de precipitar sustancias bastante resistentes al líquido o ácido tratado, por ejemplo, arena, óxido de aluminio fundido, o sus análogos, en grano fino, de un diámetro aproximado de 0,2 mm. o inferior.

300



305

11.- Un procedimiento para eliminar el arsénico de ácidos, especialmente ácido sulfúrico.

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

310

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

Madrid, 16 de enero de 1930.

P. A.

Alberto de Euzkano

Por tender