

PATENTE ESPAÑOLA

MEMORIA 63750

descriptiva sobre "Procedimiento para el tratamiento fraccionado de mezclas de amalgamas"

POR

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
y
Duisburger Kupferhütte.

DE

Frankfurt a/Main

y

Duisburg, respectivamente

ALEMANIA.

163750

Le.3616



MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para el tratamiento fraccionado
"de mezclas de amalgamas".

Solicitantes: I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
domiciliados en Frankfurt a/Main, Alemania.

- Es conocido el método de obtener, de amalgamas de metal único, el metal disuelto en mercurio, con máxima pureza, eventualmente en forma de su sal, si se decompone la amalgama por vía electroquímica o química. También se
5. pueden obtener de amalgamas plurimetálicas productos puros mediante descomposición selectiva, por ejemplo, sales de manganeso puras partiendo de amalgama de manganeso que contiene cinc, o bien cadmio puro partiendo de amalgama de cadmio que contiene cobre. Es voluminosa la literatura que
 10. se ocupa del tratamiento de amalgama impura de cinc; se propone tratarla mediante realización incompleta de la descomposición y llevar por lo demás la amalgama en circuito, entre preparación y descomposición. De este modo se logra obtener, de amalgama de cinc, en la que están presentes aun
 15. cobre, plomo, cadmio y otros metales en forma de amalgamas,

163750



183750

- 2 -



cinc electrolitico purisimo o compuestos purisimos de cinc. En cambio, en muchas mezclas de amalgamas, por ejemplo en amalgamas de plomo y estaño, de cadmio y talio, de talio y plomo, de estaño y bismuto, no se pueden conseguir hasta
20. ahora separaciones de los componentes metálicos.

Ahora bien, hemos descubierto que se pueden obtener los componentes metálicos partiendo de mezclas de amalgamas compuestas total o parcialmente de componentes dificilmente separables, si se descompone la amalgama plurimetálica, separando en forma selectiva los componentes metálicos de tal modo que se trata, durante o después de la descomposición, las amalgamas con soluciones formadoras de complejos o soluciones alcalinas tales que desplazan los potenciales electroquimicos de las diferentes
25. amalgamas, resultando valores distintos entre sí.
30. Tales soluciones pueden ser, por ejemplo, soluciones cianuro-potásicas o amoniacaes, con o sin adición de aminas, soluciones de citratos, tartratos, alcalinas por sosa cáustica u otras soluciones de la más variada

35. naturaleza y composición que forman complejos con tal de tener solo la propiedad de desplazar los potenciales electroquimicos de amalgama de los metales a separar, en valores que han de resultar de distinta magnitud para cada uno de los metales que se desea separar. Se

40. procede determinando los potenciales electroquimicos, de las diferentes amalgamas de que se compone la mezcla de amalgamas a tratar, en diferentes soluciones que forman complejos, eligiendo tal solución (denominada en lo sucesivo "solución de contacto") en la que se diferencien

45. notablemente entre sí los valores de los potenciales individuales; la diferencia de los potenciales, con iones de diferente valencia, ha de ser de unos 200 - 250 mV, o más. Al elegir la adecuada solución de contacto, se podrá emplear tambien con particular ventaja, en

163750

- 3 -



50. lugar de una medición pura de potencial, la determinación de los potenciales semi-escalonados polarográficos, pues, como se sabe, estos se pueden considerar como potenciales de amalgamas electroquímicos bien definidos y que indican con igual exactitud una diferencia de potencial como mediciones exactas de potencial.

55. Se puede realizar la descomposición por vía química o electroquímica, con o sin participación directa de la solución de contacto; en la descomposición pueden obtenerse los metales puros o sus compuestos, de acuerdo con los procedimientos que han llegado a conocerse para las amalgamas individuales o para mezclas de amalgamas. Pero, el procedimiento según la invención puede también emplearse, por ejemplo, para obtener, contra un cátodo de amalgama, partiendo de una mezcla de amalgama conectada en sentido anódico, mediante electrolisis, en una solución de electrolito que forma complejo o es alcalina, una amalgama pura de metal único que se elabora posteriormente por sí sola.

70. Se puede efectuar ventajosamente la descomposición mediante agentes oxidantes, por ejemplo, por medio de cloro; en este caso hay que aceptar a veces una destrucción parcial de la solución de contacto utilizada. También resulta posible realizar la descomposición mediante oxígeno o gases que contienen oxígeno, eventualmente a presión aumentada; en este caso se obtienen en general velocidades de reacción tanto mayores cuanto mayor sea la solubilidad del oxígeno en las soluciones de contacto utilizadas, cuanto más intensamente se agitan entre sí la amalgama y la solución de contacto y cuanto más elevada podrá mantenerse la presión de trabajo durante la descomposición. Pero, también resulta posible efectuar la descomposición con sustancias que ceden oxígeno, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno.

163750



- 4 -

Un modo particularmente adecuado de la descomposición resulta con compuestos de mercurio, por ejemplo, con 85. óxido mercúrico o cloruro mercúrico. Dichos compuestos reaccionan con elevadas velocidades y tienen además la ventaja de que no atacan casi nunca las soluciones de contacto y que de ellos no se forman otros productos secundarios que el mercurio que en todo caso está ya presente en 90. los aparatos.

No es preciso que el agente de descomposición y la solución de contacto ejerzan su acción simultáneamente sobre la mezcla de amalgama; resulta también posible, 95. descomponer primero la mezcla de amalgama total o parcialmente y solo después de poner en reacción la solución de contacto. De este modo pueden exponerse las amalgamas, de por sí en estado seco, en una primera fase de trabajo a la acción de, por ejemplo, oxígeno o gases que contengan 100. oxígeno, agregando en una segunda fase de trabajo la solución de contacto y, caso de ser preciso, amalgama fresca.

De acuerdo con el procedimiento de la invención no es absoluta e inmediatamente preciso obtener un producto 105. muy puro; tan solo importa que se consiga por medio de la solución de contacto un fraccionamiento mejor y técnicamente más valioso que sin ella. Por ello responde también al objeto de la invención que, por ejemplo durante la descomposición de una mezcla de amalgama y por efecto de una 110. solución de contacto no se obtenga un componente realmente en seguida en forma pura, pero si tanto más enriquecido que podrá ser obtenido, por ejemplo, mediante cristalización con una pureza técnicamente satisfactoria, o que pueda ser llevado, de cualquier otra manera y forma, a una 115. utilización técnica y económica imposible de lograr sin el empleo de la solución de contacto.

No es preciso que las mezclas de amalgamas a



tratar se compongan exclusivamente de componentes difícilmente separables; por el contrario, pueden contener, aparte de dichos componentes, además uno o varios que permitirían su separación, aun sin aplicación del nuevo procedimiento.

125. Para la obtención de metales o sales, muy puros resulta de especial ventaja efectuar la descomposición de tal modo que el componente a obtener por la descomposición permanezca con una determinada concentración residual en la amalgama. A pesar de ello se puede acabar de tratar por completo la mezcla de amalgama, esto es, subdividiendo la descomposición en dos fases por cada componente, descomponiendo en la primera fase la amalgama a tratar hasta tal extremo que uno de los componentes quede por completo extraído de la amalgama, formándose una solución impura, poniendo en cambio en la segunda fase dicha solución impura en reacción con amalgama fresca, en exceso, quedando así purificada. Este modo de trabajar queremos explicar por medio de un ejemplo de una mezcla bimetálica de amalgamas: una parte de la amalgama que se desea tratar se descompone, empleando una solución de contacto adecuada, hasta tal punto que uno de los metales de la mezcla de amalgama quede sacado por completo de la fase de mercurio, la cual queda por tanto como amalgama pura de metal único que se podrá tratar directamente para obtener un producto puro; la fase acuosa contiene entonces la cantidad total de uno y cierta cantidad del segundo metal. Ahora se agita esta solución impura durante algún tiempo con un resto retenido de la amalgama inicial, sin cooperación de un agente que descompone amalgamas, volviendo con ello el segundo metal a la fase de mercurio dejando libre una cantidad equivalente del metal primero, mientras la solución del primer metal queda presente en estado de perfecta pureza, pudiendo utilizarla ulteriormente de un modo conveniente.

103750



Estas dos fases, es decir, la descomposición y el tratamiento definitivo, pueden concordarse entre sí en servicio continuo de modo tal que se obtengan ambos metales de la mezcla de amalgama, en cualquier forma, sin dejar residuos y en estado de pureza.

EJEMPLO 1.

Se ponen en reacción 10 kgs. de amalgama conteniendo 3'5% de cadmio y 3% de talio, con 10 litros de una solución que contiene 110 grs. de amoniaco por litro y 100 grs. de carbonato amónico por litro y a la que se adicionan, en pequeñas dosis y agitando, 500 cm.cúb. de peróxido de hidrógeno (al 30%). Se obtiene una solución pura de cadmio que suministra, después de refinar con vapor, carbonato de cadmio purísimo con menos de 0'001% de talio.

Por el contrario, si se tratase la misma amalgama colocando sobre la amalgama una capa de 1'3 litros de agua y adicionando 450 cm.cúb. de ácido nítrico concentrado de la densidad de 1'4, o sea, debido a la descomposición parcial del ácido nítrico, una cantidad no del todo suficiente para obtener la disolución del cadmio, agitando después a 90° C. hasta que desaparezca la reacción ácida, en este caso cristalizaría al enfriar nitrato taloso, de la solución salina así obtenida que contiene talio; en la solución y en la amalgama se encontraría el cadmio.

Los potenciales semi-escalonados polarográficos en soluciones incomplejas ascienden a:

para Cd ... 0'63 voltios contra el l-n.electrodo calomelano,
 para Tl ... 0'51 voltios contra idem;

en cambio, en la solución de contacto:

para Cd ... 0'86 voltios contra el l-n.electrodo calomelano.
 para Tl ... 0'52 voltios contra i d e m.

EJEMPLO 2.

En un recipiente cerrado, relleno de oxígeno de



- presión atmosférica, se agitan 10 kgs. de amalgama seca con 1'1% de plomo y 2'5% de talio, a 25° C. durante tanto tiempo y completando continuamente con oxígeno, hasta que
190. ya no se consuma el gas. Entonces se para la llegada de gas, se agregan 8 litros de hidróxido sódico 2 veces normal y nuevamente 10 kgs. de la misma amalgama, agitando intensamente a 90° C. durante una hora. En aquel momento todo el talio se encuentra en la fase de mercurio, mientras la
195. lejía de sosa cáustica ha absorbido 9/10 de la totalidad del plomo en forma pura. Mediante introducción de ácido carbónico en la solución se puede ahora obtener carbonato básico de plomo, purísimo, con propiedades de pigmento; la amalgama que queda se adiciona, a la temperatura de
200. ebullición, con una mezcla de 115 cm.cúb. de ácido nítrico concentrado, de la densidad 1'4 y 185 cm.cúb. de agua y resulta una solución clara de sal talosa que contiene algo de plomo y de la que cristaliza, al enfriarse, nitrato taloso con una pureza de 99'99%. En cambio, si se descompone
205. la amalgama inicial con solución de perclorato mercúrico, ácido nítrico o con otra solución que no forma complejo, no se consigue una separación de plomo y talio. Los potenciales semi-escalonados polarográficos ascienden en soluciones no complejas a:
210. para Pb... 0'46 voltios contra el n-electrodo calomelano,
para Tl... 0'51 voltios contra el i d e m;
en cambio, en la solución de contacto
para Pb... 0'81 voltios contra el n-electrodo calomelano,
para Tl... 0'51 voltios contra i d e m.
215. EJEMPLO 3.
Una amalgama con 1'2% de plomo, 0'8% de talio, 0'2% de estaño y 0'1% de bismuto, se agita a la temperatura del ambiente durante 2 horas con una solución alcalina de sal de plomo, empleada en exceso, que contiene 50 grs.

163750



220. de hidróxido sódico por litro; la amalgama cede durante esta operación todo su contenido de estaño a la solución. Después se conecta la amalgama trimetálica residual como ánodo contra un cátodo de mercurio, en un electrolito que se compone de una solución al 10% de tartrato sódico potásico
225. saturados con plomo, y refrigerando a 10° C., se elimina el plomo con una densidad de corriente de 200 amps. por metro cuadrado hasta aproximadamente 0'2% de plomo. En el lado del cátodo se forma amalgama pura de plomo que se conecta ahora por su parte como ánodo, quitándola el plomo en un electrolito
230. que contiene por litro 160 grs. de perclorato de plomo, 350 grs. de ácido perclórico libre y 2 grs. de cola perlítica, contra un cátodo de hierro, a 70° C., y con una densidad de corriente de 500 amps. por m². Se forma plomo electrolítico purísimo que, después de refundirlo, contiene
235. menos de 0'001 de impurezas. En el caso de haberse tratado la amalgama inicial directamente en ácido perclórico, se hubiesen disuelto también estaño y talio simultáneamente con el plomo, impidiendo con ello la electrolisis. La mezcla residual de amalgamas, debilmente plomifera, se agita,
240. para librarla de plomo, con una lejía de sosa cáustica 2 veces normal, adicionando una cantidad correspondiente de cloruro mercurico. Quedarán aun talio y bismuto en la amalgama, de la que se saca ahora el talio, mediante procedimiento de dos fases, en solución perclórica
245. 4 veces normal con perclorato mercurico, y finalmente el bismuto, en solución al 10% de tartrato sódico-potásico con cloruro mercurico, mediante agitación durante dos horas a la temperatura del ambiente. Los potenciales semi-escalonados polarográficos ascienden en soluciones
250. no complejas a:
- | | | |
|------------|--------------|------------------------|
| para Tl... | 0'51 voltios | contra el n-electrodo, |
| | | calomelano, |
| para Sn... | 0'47 voltios | contra i d e m, |
| para Pb... | 0'46 voltios | contra i d e m, |
| para Bi... | 0'60 voltios | contra i d e m. |

163750



- 9 -

255. en las soluciones de contacto alcalinas por sosa cáustica:
para Sn... 1'18 voltios contra el n-electrodo calomelano,
para Sb... 0'81 " " " " " "
para Tl... 0'51 " " " " " "
para Bi... imposible de medir, pero menor a 0'3 voltios
contra el n-electrodo calomelano.

260.

en la solución de contacto de tartrato sódico-potásico:

- para Sn... 0'72 voltios contra el n-electrodo calomelano,
para Pb... 0'67 " " " " " "
para Tl... 0'51 " " " " " "
265. para Bi... 0'35 " " " " " "

EJEMPLO 4.

- 10 kgs. de amalgama con 3'5% de cadmio, 3% de talio, 1% de plomo y 0'1% de cobre se ponen a la temperatura del ambiente en reacción, mediante introducción lenta de
270. gas cloro y agitando intensamente, con 10 litros de una solución que contiene por litro 110 grs. de amoníaco y 100 grs. de cloruro amónico. Una parte del cloro se gasta para neutralizar el hidróxido amónico, y esto en grado tanto menor cuanto más rápidamente se agite y cuanto más lentamente se introduzca el gas. Se obtiene una solución
275. perfectamente pura de cadmio, resultando de la misma, mediante adición de sulfuro sódico, el sulfuro de cadmio con un color eminentemente claro y puro. Los potenciales semi-escalonados polarográficos del cadmio y talio son los
280. mismos como en la solución amoniacal de carbonato amónico del primer ejemplo; los de plomo y cobre se encuentran aun mas positivos que el del talio.

EJEMPLO 5.

- 10 kgs. de amalgama con 0'8% de plomo y 0'2%
285. de estaño se tratan mediante oxígeno, a 15 atm. de sobrepresión de trabajo y a 25° C. en un autoclave-agitador con 2 litros de una lejía de potasa cáustica 4 veces normal durante tanto tiempo, hasta que una prueba extraída dé con ácido sulfúrico un preciso precipitado de sulfato



290. de plomo. Entonces se saca la amalgama, que ha quedado libre de estaño y que contiene la mayor parte del plomo, tratándola para obtener un compuesto puro cualquiera de plomo. La solución de sal de estaño que contiene plomo, se agita nuevamente durante una hora con amalgama fresca,
295. pero sin emplear ni presión ni oxígeno, con lo cual se elimina el plomo de la solución acuosa hasta el límite demostrable, obteniendo una completa separación de plomo y estaño. En cambio, si se descompone la amalgama mediante solución de perclorato mercurico, ácido nítrico o por
300. medio de otra solución en exceso que no forma complejo, no se consigue de ningún modo la separación; por el contrario, los dos metales se encuentran en concentración aproximadamente equimolecular en la solución acuosa. Los potenciales semi-escalonados polarográficos en soluciones no complejas ascienden a:
305. para Pb... 0'46 voltios contra el n-electrodo calomelano,
para Sn... 0'47 " " " " "
en cambio, en la solución de contacto:
para Pb... 0'81 voltios contra el n-electrodo calomelano,
310. para Sn... 1'18 voltios contra i d e m.

N O T A

315. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no altere su principio fundamental. También se hace constar que dicho invento corresponde a una patente presentada en Alemania con fecha 18 de Noviembre de 1942, nº J 73 617 VIa/40a, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios
320. que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención, por 20 años en España: "Procedimiento para el tratamiento fraccionado de

163750
- 11 -



mezclas de amalgamas"; caracterizándose por lo siguiente:

325.

1ª.- Procedimiento para el tratamiento de mezclas de amalgamas difícilmente separables, caracterizado porque se descomponen dichas mezclas y se elaboran fraccionadamente de manera tal que, durante la descomposición o después de la misma, se tratan con soluciones que forman complejos o soluciones alcalinas tales que desplazan los potenciales electroquímicos de las diferentes amalgamas, resultando valores distintos entre sí.

330.

2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque se realiza la descomposición mediante agentes oxidantes.

335.

3ª.- Procedimiento según reivindicación 1, caracterizado porque se efectúa la descomposición por medio de compuestos de mercurio, preferentemente mediante cloruro mercúrico.

340.

"Procedimiento para el tratamiento fraccionado de mezclas de amalgamas"; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid 16 Noviembre 1943.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO