



23 564

17 NOV 1952

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE SOLVAY-WERKE GESELLSCHAFT MIT BESCHRANKTER HAFTUNG, entidad alemana, establecida en Keldersstrasse 4, Solingen-Ohligs, Alemania, por:
"UN PROCEDIMIENTO PARA IMPEDIR QUE EL CLORURO SODICO TRATADO CON FERRO O FERRICIANUROS ADQUIERA TONO AZULADO".-

De acuerdo con la patente alemana núm. 954.691, se impide eficazmente la aglomeración de la sal granulada de las salinas mediante la adición de ferrocianuro alcalino o ferricianuro alcalino a la sal. Según era de esperar, los
5 compuestos de hierro cianúricos citados, impiden también la aglomeración de la sal gema molida.

Según el procedimiento de esta Memoria, la reducción de la aglomeración del cloruro sódico, mediante la adición de un material extraño al cloruro sódico, tiene
10 lugar añadiendo a la sal sódica un ferro- o ferricianuro

282564

87 NOV



soluble, o una sal de cadmio soluble, de manera que la cantidad de sal extraña añadida al cloruro sódico ascienda a menos del 0,05%, preferentemente de 0,02 a 0,00002%, con relación al cloruro sódico.

5 Ahora bien, la aplicación de este procedimiento a la sal gema molida, o también a otras sales, está ligada a un inconveniente muy importante: Los materiales a granel así tratados adquieren, al entrar en contacto con aire húmedo, una tonalidad azulada que reduce su calidad, debido
10 al contenido de hierro natural o procedente del proceso de fabricación. En la sal de salinas no se produce casi nunca tal tonalidad azul, debido a que esta sal se le extrae, durante su purificación en estado de salmuera, a la vez que su contenido de sales cálcicas y magnésicas, también todo
15 su contenido de hierro. En cambio no es prácticamente posible llevar a cabo la separación de los compuestos de hierro existentes en la sal gema molida, debido a que parte de estos compuestos de hierro se encuentra enmascarada en el interior del cuerpo de la sal, no disolviéndose, junto
20 con la sal, hasta entrar en contacto con la humedad.

No han faltado ensayos para impedir esta coloración azul, agregando a la sal gema sustancias capaces de formar compuestos complejos estables con iones de hierro, tales como ácido tartárico, ácido cítrico, polifosfatos, productos de acilación del ácido fosforoso, y otros. No se pudo
25 conseguir evitar la coloración azul de la sal gema después del tratamiento con compuestos de cianuro de hierro, mediante la formación de complejos de hierro.

Tampoco se consiguió éxito alguno incorporando a la
30 sal gema, seca o húmeda, sustancias solubles de reacción

282564



17 NOV 1956

alcalina, tales como sosa, sosa cáustica o bicarbonato só-
dico, en proporciones estequiométricas respecto a la can-
tidad utilizada de cianuro de hierro. Tampoco se pudo im-
pedir de manera duradera la coloración azul ulterior de
5 la sal gema, eligiendo la cantidad de sustancias solubles
de reacción alcalina de tal modo que el valor pH, de por
sí ácido, de la mezola húmeda de sal gema, fuera rebajado
a aproximadamente 7 o más allá de 7, siendo por ello com-
parable al valor pH de la sal de salinas.

10 Fue por consiguiente tanto más sorprendente y nada
previsible, que una adición de carbonatos o silicatos al-
calino-térreos, es decir, de sustancias que hay que de-
signar como "álcalis débiles" o como sustancias que no
reaccionan alcalinamente y que, además, son poco solubles
15 e incluso insolubles, pudiera impedirse de manera dura-
dera la tonalidad azul inmediata o ulterior de la sal que
contenía compuestos de hierro solubles y tratada con com-
puestos cianúricos de hierro como agente antiaglomerante,
especialmente la sal gema. Materias aditivas apropiadas
20 son, por ejemplo, los silicatos cálcicos, los carbonatos
cálcicos o los carbonatos magnésicos, con preferencia el
carbonato magnésico básico obtenido por el procedimiento
de la patente austriaca número 188.693. Según el procedi-
miento de esta Memoria, la preparación de un carbonato mag-
25 nésico básico muy voluminoso, a partir de soluciones acuo-
sas de sales de magnesio y carbonatos y/o bicarbonatos de
metales alcalinos, tiene lugar en dos etapas de trabajo,
de las cuales la primera se realiza por debajo de 55° y
la segunda por encima de 55°, agitando continuamente una
30 solución que contiene en un litro de 2,5 - 10 g magnesio y

282564

17



la cantidad equivalente de un carbonato y/o bicarbonato de metales alcalinos, llevando a cabo inmediatamente la conversión a una temperatura que no sobrepase los 55º, hasta que el producto gelatinoso resultante sea dispersado, ca-
5 lentando entonces la dispersión hasta una temperatura superior a 55º, aunque inferior al punto de ebullición del agua, hasta que termine el desprendimiento de ácido carbónico, y finalmente, filtrando lavando y secando el carbonato resultante. Las materias aditivas citadas, si bien
10 son agentes de recubrimiento conocidos o sustancias en polvo que impiden la aglomeración de materiales fluyentes granulados, por ejemplo, también de la sal de salinas y sal gema, tierna, no obstante que ser empleadas en cantidades superiores a 1 kg/tn de material fluyente. Conjuntamente con compuestos cianúricos de hierro, no han sido
15 empleadas todavía estas sustancias, puesto que hasta ahora no se sabía que fueran capaces, en cantidades de 50 - 500 g/tn, de impedir ya la coloración azul de la sal gema, que siempre se produce cuando falta, si la sal ha sido
20 tratada con compuestos cianúricos de hierro de acuerdo con la patente alemana número 954.691 para impedir su aglutinación de modo permanente. La incorporación de los silicatos y/o carbonatos alcalino-térreos puede realizarse de cualquier manera, bien sea al mismo tiempo o después de ser
25 tratada la sal con compuestos alcalinos de hierro. Se consiguen también resultados favorables, ante la natural sorpresa, sustituyendo los carbonatos y/o silicatos alcalino-térreos, total o parcialmente, por los hidróxidos alcalino-térreos difícilmente solubles, por ejemplo, hidróxido
30 de magnesio o hidróxido de calcio, o bien empleando los hi-

282564

17 NOV. 1951



dróxidos en mezcla conjunta con los carbonatos y/o silicatos alcalino-térreos y, al mismo tiempo, alimentando dióxido carbónico durante la mezcla, se puede impedir la coloración. También pueden sustituirse parcialmente los
5 compuestos alcalino-térreos difícilmente solubles por hidróxido de aluminio. La adición se puede realizar también aquí de cualquier manera, lo mismo que en los casos anteriores, si bien hay que tener cuidado de que la distribución se haga lo más uniformemente posible.

10

Ejemplos:

12.- Sendos lotes de 1 kg de sal gema molida depositados en recipientes de porcelana, que habían sido rociados cada uno uniformemente con 20 mg de ferrocianuro potásico y
15 80 mg de bicarbonato sódico o de cantidades equivalentes de sosa o sosa cáustica disueltos en 10 ml de agua en cada caso y que adicionalmente a su contenido de hierro natural habían sido provistos de 7,2 g de Fe/tm de sal por medio de alambres de hierro introducidos, se colorearon
20 en un tono azul después de haber sido humedecidos cada uno con 10 ml de agua 5 veces, a intervalos de 12 horas, mientras que la prueba de control de la misma sal, con 20 mg de ferrocianuro potásico y 80 mg de carbonato magnésico básico, no presentó ninguna coloración azul, ni siquiera
25 en las inmediaciones directas de los alambres de hierro, después de ser humedecidas 60 veces con 10 ml de agua en cada caso.

22. - Otras pruebas de control de la misma naturaleza y composición que en el ejemplo primero, pero que en lugar
30 de con carbonato magnésico básico, estaban provistas con

282564

17 NOV



silicato cálcico, carbonato cálcico o carbonato magnésico, ofrecieron, al cabo de 60 humectaciones, únicamente una ligérisima coloración verdosa en las proximidades de los alambres de hierro, e incluso ninguna coloración.

5 32. - Sendos lotes de 1 kg de sal fueron tratados con las adiciones siguientes:

a) 200 mg de $Mg(OH)_2$ seco, 20 mg de $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$, alambres de hierro;

10 b) 260 mg de $Ca(OH)_2$ seco, 20 mg de $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$, 7 mg de $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$, alambres de hierro.

Las mezclas secas fueron mezcladas en un tambor mezclador y depositadas en un recipiente sobre mesas de laboratorio. Estos recipientes fueron rociados con agua dos veces por hora, y cada uno de ellos en total 60 veces con 10 c.c. de H_2O (o sea, 20 c.c. a la hora) con una pistola pulverizadora, de modo que 1 kg de sal sólida fué tratado con 1.200 g de agua en 60 pulverizaciones. No se observó ninguna coloración azul, ni estando los alambres de hierro insertados, ni en el caso de los ensayos con hidróxido de calcio, en el caso del cloruro de hierro III incorporado adicionalmente.

25 42. - De la misma manera y con la misma composición que en el ejemplo 1, se realizó otro ensayo, a diferencia únicamente de que, en lugar de carbonato magnésico básico, se empleó una mezcla de 40 mg de carbonato magnésico y 40 mg de hidróxido de calcio. Después de mezclarse íntimamente, se expuso toda la mezcla, removiendo, a una corriente de dióxido carbónico. Después de 60 humectaciones, no se observó ninguna coloración verdosa de los alambres de hierro, 30 o bien únicamente una coloración muy ligera.

282564

17 NOV



52. - Iguales resultados se consiguieron empleando 10 mg de hidróxido de aluminio, 20 mg de hidróxido de calcio, 20 mg de un silicato cálcico, o bien una mezcla de diversos silicatos cálcicos y 25 mg de carbonato magnésico básico (con y sin introducción de dióxido carbónico) como agente aditivo.

62. - Pilas de 1 tm de sal gema, cada una, que habían sido tratadas uniformemente con 20 g de ferrocianuro potásico cada una y almacenadas a cielo descubierto una junta a otra, adquirieron una tonalidad azul al cabo de dos días. Con un contenido adicional de 80 g de bicarbonato sódico/tm de sal, dió principio la coloración azulada al cabo de 6 días, aumentando progresivamente. 250 kg de carbonato magnésico básico, a la vez que 20 g de ferrocianuro potásico/tm de sal, impidieron toda coloración azul de la sal a lo largo de 3 meses, y ello también en las proximidades de trozos de hierro y hierro oxidado, introducidos de cualquier modo.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Alemania, con fecha 18 de Noviembre de 1961, bajo el número D 37493 IVa/12 I, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

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

12. - Un procedimiento para impedir que el cloruro

282564

17 N



sódico tratado con ferro o ferricianuros adquiera tono azulado, caracterizado por añadirse además a la sal compuestos alcalino-térreos poco o difícilmente solubles en agua, distribuyéndose lo más uniformemente posible en ella.

5

22. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos alcalino-térreos poco o difícilmente solubles se emplean carbonatos alcalino-térreos.

10

32. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos alcalino-térreos poco o difícilmente solubles, se emplean silicatos alcalino-térreos.

15

42. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos alcalino-térreos difícilmente solubles, se emplean hidróxidos alcalino-térreos.

20

52. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por emplearse silicatos, carbonatos e hidróxidos alcalino-térreos mezclados conjuntamente, eventualmente también en mezcla sólido-líquida (suspensión).

25

62. - Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los silicatos alcalino-térreos y/o los carbonatos y/o los hidróxidos alcalino-térreos, se agregan en cantidades de 50 a 500 g/tm de sal.

30

72. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque como carbonatos alcalino-térreos se agrega carbonato cálcico y/o carbonato magnésico.



17M

282564

sico.

5 82. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque preferentemente se añade carbonato magnésico básico en una cantidad de aproximadamente 250 g/tm de sal.

92. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque como silicato alcalino-térrico se emplea silicato cálcico.

10 102. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque como hidróxidos alcalino-térreos se agregan hidróxido cálcico y/o magnésico.

15 112. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque al incorporarse el hidróxido cálcico y/o magnésico, se expone la mezcla a una corriente de dióxido carbónico.

122. - Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque los compuestos alcalino-térreos difícilmente solubles, se sustituyen parcialmente por hidróxido de aluminio.

20 132. - Un procedimiento para impedir que el cloruro sódico tratado con ferro o ferricianuros adquiera tono azulado.

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

282564

17 NOV



Esta Memoria consta de diez hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

17 NOV. 1962

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder