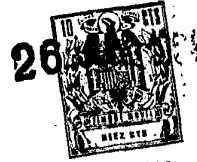


PATENTE DE INVENCION

Le A 8173-Sp.

301458



Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la obtención de γ -FeOOH".

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana, residente en: Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

=====

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de γ -FeOOH ampliamente resistente a la temperatura. El γ -FeOOH ó los óxidos γ -Fe₂O₃ y α -Fe₂O₃, que se obtienen de este compuesto por deshidratación y recocido,

5.



representan valiosos pigmentos de hierro (óxido de hierro). El γ -FeOOH y el γ -Fe₂O₃ se emplean además para reacciones de cuerpos sólidos y para procesos catalíticos así como absorbentes. Especial interés tiene el γ -Fe₂O₃ debido a sus propiedades ferromagnéticas.

5. El γ -FeOOH que se encuentra en la naturaleza como mineral lepidocrocita se obtenía hasta ahora técnicamente según el procedimiento modificado de Peuniman (véase por ejemplo Patente USA 1 368.748). Este procedimiento modificado se diferencia esencialmente por la forma de la preparación del germen.

10. En el procedimiento de la patente británica 643.303 se mezcla por ejemplo una solución de cloruro de hierro (II) a temperatura más elevada con alcali y se mantiene a esta temperatura hasta que se ha formado una suspensión fluida. Esta suspensión se vierte en una solución fría diluida de cloruro de hierro (II) e introduciendo aire se agita fuertemente a temperatura de 20 hasta 24° C, hasta que se ha formado el γ -FeOOH. En forma similar se pueden elaborar también soluciones de sulfato de hierro (II) (véase patente británica 640 438).

15. En forma análoga trabajan también los demás procedimientos conocidos correspondientes, por ejemplo, a la patente alemana 1 061 760, la patente USA 3 015 628, así como la patente francesa 1 244 896. En estos procedimientos se desarrollan los germenes finísimos, fabricados por separado, de γ -FeOOH en soluciones de sal de hierro (II), en presencia de

20.

25.

30.



- 3 - 301458

chatarra de hierro y a temperaturas de menos de 66° C, preferentemente a 56 hasta 65° C; a partículas mayores de cada vez, el tamaño deseado:

- En una reacción discrónica se disuelve el
5. hierro metálico en la solución de sal de hierro (II) de reacción ácida, como ión de hierro (II). Estos iones se oxidan por el oxígeno del aire soplado a iones de hierro trivalentes que por hidrólisis de las partículas de germen de γ -FeOOH presentadas,
10. siguen creciendo y simultaneamente suministran los iones de hidrógeno necesarios para la ulterior solución del hierro metálico. Los gérmenes de γ -FeOOH obtenidos según los procedimientos de hasta ahora son térmicamente tan inestables que en el proceso
15. del crecimiento del germen soportan como máximo temperaturas de menos de 66° C y además se descomponen bien en gérmenes de δ -FeOOH amarillos o en gérmenes de δ -Fe₂O₃ rojos y con ello, al seguir creciendo según el procedimiento de Penniman o el proceso de
20. reducción nitrobenzólico (véase la patente alemana 463 773 y 518 929), dan otros compuestos del hierro totalmente distintos.

- Con las bajas temperaturas de trabajo de los procedimientos del γ -FeOOH de hasta ahora, el
25. rendimiento por espacio-tiempo es muy reducido, y la forma de las partículas frecuentemente muy inisométrica.

- La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de γ -FeOOH en el cual
30. la formación de gérmenes se efectúa por precipitación



- de soluciones de sal de hierro (II) con bases de alcalí ó alcalí térreo y oxidación del hidróxido de hierro (II), o del carbonato del hierro (II) con óxigeno, aire, compuestos nitro orgánicos u otros medios de oxidación, y en caso dado un creciente del gérmen de γ -FeOOH en soluciones de sal de hierro (II) se efectúa bien en presencia de hierro metálico o en soluciones de sal de hierro (II) mediante adición simultánea de cantidades equivalentes de iones de hierro (II) y soluciones o suspensiones de alcalí de alcalí térreo, ó mediante adición simultánea de cantidades equivalentes de iones de hierro (III) y bases, soluciones o suspensiones de alcalí o alcalí térreo, en ambos casos empleando el medio de oxidación arriba mencionado, caracterizado, porque a las soluciones o suspensiones empleadas para la obtención del γ -FeOOH se agregan como estabilizadores compuestos de fósforo y/o arsenio, solubles en agua, en cantidades de 0,1 hasta 25 g. referido a 100 g de Fe y sales solubles en agua B (III), Al(III), Ga(III), Cr(III), Mn(III) y/o Fe(III) en cantidades de 0,25 hasta 1,75 equivalentes, referido al AsO_4^{3-} o PO_4^{3-} .
5. de oxidación, y en caso dado un creciente del gérmen de γ -FeOOH en soluciones de sal de hierro (II) se efectúa bien en presencia de hierro metálico o en soluciones de sal de hierro (II) mediante adición simultánea de cantidades equivalentes de iones de
10. hierro (II) y soluciones o suspensiones de alcalí de alcalí térreo, ó mediante adición simultánea de cantidades equivalentes de iones de hierro (III) y bases, soluciones o suspensiones de alcalí o alcalí térreo, en ambos casos empleando el medio de oxidación
15. arriba mencionado, caracterizado, porque a las soluciones o suspensiones empleadas para la obtención del γ -FeOOH se agregan como estabilizadores compuestos de fósforo y/o arsenio, solubles en agua, en cantidades de 0,1 hasta 25 g. referido a 100 g de Fe
20. y sales solubles en agua B (III), Al(III), Ga(III), Cr(III), Mn(III) y/o Fe(III) en cantidades de 0,25 hasta 1,75 equivalentes, referido al AsO_4^{3-} o PO_4^{3-} .

- Sorprendentemente las partículas de γ -FeOOH obtenidas según este procedimiento son muy estables a la temperatura. Hacen posible un aumento de las precipitaciones de γ -FeOOH a temperaturas considerablemente más elevadas que en los procedimientos hasta ahora conocidos. Por lo tanto es posible someter los gérmenes de γ -FeOOH en la forma usual a un proceso de crecimiento, pero a temperaturas de 55 hasta 100°C,
25. a la temperatura. Hacen posible un aumento de las precipitaciones de γ -FeOOH a temperaturas considerablemente más elevadas que en los procedimientos hasta ahora conocidos. Por lo tanto es posible someter los gérmenes de γ -FeOOH en la forma usual a un proceso de
30. crecimiento, pero a temperaturas de 55 hasta 100°C,



preferentemente de 70 hasta 95°C.

El nuevo procedimiento permite por lo tanto la obtención de γ -FeOOH en rendimientos de espacio-tiempo considerablemente elevados.

5: Además, la temperatura de transformación del γ -Fe₂O₃ al α -Fe₂O₃ se desplaza a temperaturas más elevadas.

Además del aumento de la termoestabilidad e incremento de la eficacia del germen se puede, mediante la adición de sustancias termoestabilizantes, influenciar también la forma de partícula de las partículas de γ -FeOOH en crecimiento, de manera que al aumentar la cantidad de fosfato o arsenato, ó arsenato y fosfato, las partículas inisométricas (hojitas, agujas, prismas) se transforman cada vez más en partículas isométricas (prismas redondeados, cubos, cuerpos esféricos). Ante todo es posible, en relación con los iones de metal indicados, el influenciar por una parte las propiedades ferromagnéticas y por otra parte las propiedades de pigmento del γ -Fe₂O₃ ó α -Fe₂O₃ que se obtiene del γ -FeOOH.

Las fosfataciones o arsenizaciones se agregan en forma de sus sales solubles en agua en cantidades de 0, hasta 25 g de AsO₄³⁻ ó PO₄³⁻, referido a 100 g de hierro. Son adecuadas todas las sales que en el presente medio de reacción AsO₄³⁻ ó PO₄³⁻ pueden formar iones.

Como compuestos del fósforo y/o arsenio se pueden emplear; los arseniatos o fosfatos alcalinos y amoníacos primarios, secundarios y terciarios, los



- arseniatos o fosfatos amoniacos orgánicos, el ácido arsénico o ácido fosfórico en mezcla con cantidades aproximadamente, equivalentes de bases de hidróxido de alcalí o alcalí térreo. Además de los compuestos óxido del As(V) y P(V) se pueden emplear también los compuestos de óxido del As (III) y P(III) o los compuestos de halógeno del As(III), P(III) y P(V), que bajo las condiciones de reacción, bajo adición simultánea de bases de hidróxido de alcalí o alcalí térreo y medios de oxidación, se transformen en los compuestos de óxido correspondientes de As(V) y P(V), además los arseniatos y fosfatos primarios de los demás metales. Los elementos B, Al, Ga, Cr, Mn y Fe se pueden agregar por ejemplo como cloruros trivalentes o sulfatos. Los metales trivalentes se emplean en cantidades de 0,25 hasta 1,75 equivalentes, referido a los iones de AsO_4^{3-} ó PO_4^{3-} .

- Para la ejecución del procedimiento se pueden tratar los gérmenes de γ -FeOOH, obtenidos según los métodos usuales, durante o después de su obtención, en suspensión acuosa con pequeñas cantidades de las sustancias termoestabilizantes y a continuación elaborarlos mediante lavado, filtrado y secado.

- La formación de gérmenes de γ -FeOOH se pueden efectuar por ejemplo, mediante precipitación de una solución de sulfato de hierro (II) o de cloruro de hierro (II) con sosa caústica, y ulterior oxidación con aire, a temperaturas hasta unos 50°C.



Se puede efectuar además según el procedimiento de la patente inglesa 643 303 en la que una solución de cloruro de hierro (II) calentada a 90° C se agrega, agitando, a una sosa cáustica concentrada y la suspensión, licueficada de nuevo, allí se vierte rápidamente en solución diluida de cloruro de hierro (II) y bajo soplado de aire a temperatura de unos 20 hasta 25°C agitando fuertemente se oxida a gérmenes de γ -FeOOH.

- 5.
10. Finalmente, los gérmenes de γ -FeOOH se pueden obtener también según el procedimiento de la patente USA 3 015 627 - precipitación de cloruro de hierro (II) de solución acuosa diluida con sosa cáustica a unos 20°C y el procedimiento de la patente alemana 1 061 760, en la que la precipitación del hidróxido férrico se efectúa escalonadamente de una solución diluida de cloruro de hierro (II) con sosa cáustica bajo oxidación con aire.
- 15.

20. Las partículas de γ -FeOOH obtenidas y termoestabilizadas, según los distintos procedimientos se pueden someter además a un proceso de crecimiento de gérmenes a temperaturas de 55 hasta 100°C, preferentemente de 70 hasta 95°C. Por ejemplo se pueden aumentar los gérmenes en presencia de hierro en solución ácida de sal de hierro (II) y oxidación de aire, en solución de cloruro de hierro (II) por oxidación de NaNO_2 o nitrobenzol o mediante adición de iones de hierro (II) ó hierro (III) y bases de alcalí o alcalí térreo bajo oxidación de
- 25.
30. aire. Naturalmente se pueden aplicar también todas



301458

las demás modificaciones de la formación o crecimiento del germen del γ -FeOOH.

5. Finalmente también es posible agregar los gérmenes obtenidos según los procedimientos usuales, a las sustancias termoestabilizantes al hacer el crecimiento del germen. En este procedimiento es conveniente agregar a las suspensiones de gérmenes, después de calentar a más de 65°C, las sustancias termoestabilizantes continuamente durante todo el proceso del crecimiento del germen.

10. Como la formación del germen transcurre con solución de cloruro de hierro (II) por lo general mejor que en solución de sulfato de hierro (II) es eventualmente ventajoso efectuar la formación de gérmenes en soluciones de sulfato de hierro (II), ante todo al emplearse nitrobenzol como medio de oxidación. El γ -FeOOH que se obtiene de esta manera muy económicamente posee las mismas buenas propiedades como el anteriormente tratado en solución de cloruro de hierro-(II).

15. En una forma de ejecución preferente del nuevo procedimiento se puede, en forma de trabajo continuo, verter una solución de sal de hierro (II) y una solución o suspensión de bases de alcalí ó alcalí terrén a una suspensión de gérmenes de γ -FeOOH y, en caso dado, de hierro metálico agitando fuertemente e introduciendo aire, de manera que continuamente se mantenga un valor pH de 3 hasta 7, preferentemente de 4 hasta 6,5 en el medio de reacción. Se puede, especialmente en el proceso de
- 20.
- 25.
- 30.



reducción nitrobenzólico, aumentar con gran velocidad las precipitaciones de γ -FeOOH deseadas.

- Tanto los gérmenes de γ -FeOOH obtenidos, como también las partículas de γ -FeOOH aumentadas por el crecimiento de los gérmenes se pueden secar después de lavar y filtrar, a temperaturas de unos 105°C y por ejemplo, emplear como valiosos pigmentos fuertes. Calentando por encima de 200°C se forma del γ -FeOOH el γ -Fe₂O₃ rojo marrón fuertemente ferromagnético. Calentando a temperaturas por encima de 300 hasta 500°C se pueden transformar el γ -Fe₂O₃ en α -Fe₂O₃ rojo, desplazándose la temperatura de transformación del γ -Fe₂O₃ a α -Fe₂O₃, por los iones de fosfato o de arsenio y eventualmente otros iones trivalentes del B, Al, Ga, Cr, Mn, a valores más elevados. Como bases para la precipitación de las sales de hierro (II) son adecuadas por ejemplo, los hidróxidos de alcalí o alcalí térreo así como sus carbonatos, el hidróxido sódico y potásico, sodio, potasio, suspensiones de hidróxido o carbonato de calcio, además amoníaco y las aminas orgánicas. Para el procedimiento nuevo no es importante si las sales de hierro (II) se precipitan incompleta, completa o más completamente.
- 5:
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Al oxidar con aire u oxígeno durante la formación de gérmenes y el crecimiento de los gérmenes se debe prestar atención de que se logre un contacto lo más intenso posible entre la corriente de gas y la mezcla de reacción, por ejemplo haciendo pasar los gases en forma de burbujas lo más



301458

finas posible.

- Los γ -FeOOH obtenidos así en forma técnicamente interesante y económica a las partículas de γ -Fe₂O₃ ó α -Fe₂O₃, obtenidas de ellos por deshidratación, representan valiosos pigmentos de óxido de hierro, naranja, marrón sólido y rojo, cuyas propiedades pigmentosas y demás se pueden variar sistemáticamente por variación del tamaño de la partícula (tiempo de desarrollo del proceso del crecimiento del germen) y de los iones trivalentes del boro, aluminio, galio, cromo y manganeso introducidos en caso dado con la fosfatación; así se pueden obtener del γ -FeOOH, por deshidratación o reducción a través de Fe₃O₄ y oxidación gobernada, partículas de γ -Fe₂O₃ ferromagnéticas, cuyas propiedades magnéticas se pueden asimismo variar sistemáticamente.
- 5:
- 10.
- 15.

- Debido a sus contenidos térmicos más elevados en comparación con α -FeOOH (Goethit) y α -Fe₂O₃ (Hematites) se pueden emplear la γ -FeOOH (Lepidocrocquita) y γ -Fe₂O₃ (Magaemita) para muchas reacciones de cuerpo sólido (síntesis ferríticas) para catalizadores o en intercambio para o en mezcla con γ -Al₂O₃ como medio de absorción y en muchos otros amplios terrenos.
- 20.

- Mediante selección adecuada de las condiciones de trabajo se pueden variar tanto la forma de las partículas como también el tamaño de partícula del γ -FeOOH ó de los óxidos que de ellos se obtienen. Para el empleo de los óxidos como pigmentos es especialmente ventajoso que se pueden ob-
- 25.
- 30.



tener partículas lo más isométricas posible.

5. El índice de aceite, determinado según ASTM. D.281-31 se midió para γ -FeOOH a 23-28 g aceite/100 g de pigmento, para α -Fe₂O₃ a 23 - 26 g aceite/100 g de pigmento y para γ -Fe₂O₃ a 25 - 35 g aceite/100 g de pigmento. El contenido en sales solubles en agua según DIN 53197 es muy reducido; se encuentra por debajo de 0,10 g/100 g de pigmento.

10. Los γ -Fe₂O₃, que se obtienen según el procedimiento de la presente invención, poseen valores magnéticos con remanencias de saturación B / R entre 350 hasta 400 Gauss.g⁻¹ y fuerzas coercitivas iHc entre 250 hasta 350 Oerstedt.

15. La fuerza colorante y capacidad de cobertura de los pigmentos sintéticos de óxido de hierro de la serie γ corresponde, con los tamaños y formas de partícula óptimos seleccionados, a los valores correspondientes de la serie α - y se encuentran a la cabeza de los pigmentos inorgánicos sintéticos en general. El naranja sintético de óxido de hierro (γ -FeOOH) está concentrado en aglutinantes aceitosos, en frotados con pigmentos blancos, alargadores blancos y materiales de relleno y en mezclas secas con quien mejor se puede comparar es con los ocre naturales; su fuerza colorante es sin embargo en comparación con éste de 3 a 8 veces superior; las tonalidades de color en aceite o cemento son considerablemente más puras que las de los ocre naturales.

20.

25.

30. El pigmento de óxido de hierro marrón γ -Fe₂O₃, que se obtiene cómodamente por deshidra-

301458



tación de γ -FeOOH a temperaturas inferiores a 350°, es un así llamado marrón sólido de óxido de hierro.

Contrario a los pigmentos de marrón mixto, obtenidos del amarillo óxido de hierro (α -FeOOH) rojo

- 5. de óxido de hierro (α -Fe₂O₃) y negro de óxido de hierro (Fe₃O₄) con distintos pesos específicos, el pigmento de óxido de hierro marrón sólido (γ -Fe₂O₃) se compone de solo una clase de pigmento y por lo tanto, al emplearse en medios de dispersión líquido
- 10. no se puede desmezclar debido a los distintos pesos específicos, distinto tamaño de partículas y distintas reticulación de la superficie.

Los ejemplos siguientes explican con más detalle el principio según la presente invención.

- 15. I) Formación de gérmenes - Adición de los estabilizadores antes o durante la formación de los gérmenes.

E j e m p l o - I

- 20. Formación de gérmenes de una solución de sulfato de hierro (II). 3600 ml de una solución de sulfato de hierro (II), al 15,0 % se mezclan con las cantidades de sulfato de aluminio, fosfato o arsenato o fosfato y arsenato correspondientes a los iones de Al(III) y AsO₃³⁻, PO₃³⁻ indicados en la tabla I y los ml. indicados en un NaOH al 19%,
- 25. agitando y con agua se gradua a un volumen final de 24 a 350 ml. Agitando fuertemente se oxida, con un agitador de gasificación de aire, la suspensión de hidróxido de hierro (II) obtenida con oxígeno del
- 30. aire en el tiempo indicado a γ -FeOOH naranja-amarillo,



subiendo así la temperatura, según la velocidad de oxidación hasta 50°C. En la tabla I se encuentra además el grado de precipitación de los iones de -hierro (II) y el análisis de la suspensión de gérmenes en % de FeSO_4 y en g/l de γ - FeOOH . En todos los casos se obtienen ⁴gérmenes de γ - FeOOH que, también como tales, se pueden elaborar mediante lavado, filtrado y secado.

301430



T A B L A - I.

Ensayo : N ^o	g de aditivo	ml 19% NaOH	% de preci- pitación	Minutos de tiem- po.	% de FeSO 4	g/l de γ-FeOOH
: 1.01	: sin	: 1425	: 95	: 9.0	: 0.08	: 13.5
: 1.02	: 20g Na ₃	: "	: "	: 8.5	: 0.09	: 12.5
:	: AsO	:	:	:	:	:
:	: 4	:	:	:	:	:
: 1.03	: 50g "	: "	: "	: 9.0	: 0.08	: 13.0
: 1.04	: 30g	: 1350	: 90	: 11.0	: 0.08	: 13.0
:	: ALAsO ₄	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
: 1.05	: 20 g	: 1425	: 95	: 15.0	: 0.08	: 12.7
:	: ALAsO	:	:	:	:	:
:	: 4	:	:	:	:	:
:	: + 30g	:	:	:	:	:
:	: ALPO	:	:	:	:	:
:	: 4	:	:	:	:	:
: 1.06	: 20 g	: "	: "	: 8.5	: 0.08	: 12.7
:	: ALPO	:	:	:	:	:
:	: 4	:	:	:	:	:
: 1.07	: 50 g	: "	: "	: 11.5	: 0.08	: 12.5
:	: ALPO	:	:	:	:	:
:	: 4	:	:	:	:	:
: 1.08	: 41 g	: 1348	: 90	: 11.0	: 0.08	: 23.7
:	: Na ₃ PO	:	:	:	:	:
:	: 3 4	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:
:	:	:	:	:	:	:



Ejemplo - 2

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II). 2700 ml de una solución de cloruro de hierro (II), al 16,7 % se mezclan, en caso
5. dado, con las cantidades correspondientes de los compuestos de cloruro de los correspondientes elementos de B (III), Al(III), Fe(III) y Cr(III) indicadas en la tabla 2 y los asimismo indicados ml de una NaOH al 19,0 % en el que se han disuelto
 10. las cantidades indicadas de iones de arseniato, o fosfato y arseniato como sal sódica. Se gradua con agua a temperatura ambiente a un volumen final de 24 350 ml. Agitando fuertemente con un agitador de gasificación de aire se efectúa la oxidación
 15. del hidróxido de hierro (II) en el tiempo indicado en la tabla II con oxígeno del aire Al γ -FeOOH amarillo-naranja, con lo que la temperatura sube según la velocidad de oxidación, hasta 50°C. En la tabla 2 figura además el grado de precipitación.
 20. de los iones de hierro (II) y el análisis de la suspensión de gérmenes en % de FeCl_2 y en g/l de γ -FeOOH. El grado de precipitación se vació de 40 - 120%. Se obtienen gérmenes de γ -FeOOH que ya como tales se pueden emplear después de lavar,
 25. filtrar o secar y recocer.



T A B L A - 2.

Ensayo nº	g de aditivo	ML 19% NaOH	% de precipitación	Minutos de tiempo	% de FeCl ₂	g/l de FeOOH
2.01	sin	1500	100	710	0.03	13.9
2.02	50 g ALAsO 4	1425	95	14.0	0.12	13.1
2.03	30 g ALAsO 4	749	50	9.0	0.94	7.5
2.04	41 g Na AsO 3 4	1350	90	13.0	0.12	12.1
2.05	30 g FeAsO 4	"	"	"	0.24	11.7
2.06	30 g CrAsO 4	"	"	13.5	0.18	11.9
2.07	50 g BASO 4	"	"	14.0	0.03	12.7
2.08	(50 g ALAsO + 4 30 g FeAsO4	"	"	13.5	0.01	11.8
2.09	(20 g Na PO + 3 4 30 g Na AsO 3 4	"	"	13.0	0.24	11.7
2.10	20 g ALPO 4	1425	95	14.0	0.12	17.1
2.11	41 g Na PO 3 4	1348	90	13.0	0.12	12.1
2.12	30 g FePO 4	1348	90	13.0	0.24	11.7



301458

2.13	20. g CrPO 4	1348	90	13.5	0.18	11.9
2.14	50 g BFO 4	1348	90	14.0	0.03	12.7
2.15	120 g ALPO 4	2996	50	27.0	3.90	24.4

+ concentración cuadruple.



Ejemplo - 3

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II) 4.000 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 20,0% mezclan con una cantidad de cloruro de aluminio y arsenato sódico correspondiente a 60 g de Al_2O_3 , se calienta a 88°C y rápidamente se agrega una solución de 504,9 g de NaOH en 800 ml de H_2O . La suspensión viscosa se mantiene agitando a 90°C hasta que en unos 15 minutos se haya puesto fluida
5. Esta suspensión fluida se vierte rápidamente en una solución de cloruro de hierro (II) al 1,5%. Fria y bajo entrada de aire se oxida a 20 - 24°C. y agitando fuertemente en unos 20 minutos a gérmenes de γ -FeOOH amarillo-naranja con lo que la temperatura sube hasta 40°C. La suspensión de gérmenes contiene 1,15% de $FeCl_2$ y 21,4 g/l de γ -FeOOH.
- 10.
- 15.

Ejemplo - 4

- Formación de gérmenes de una solución de cloruro de hierro (II) 4.000 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 20,0% en la que se han disuelto 116,7 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ se calientan a 88°C y simultáneamente se agregan una solución de 504,9 g de NaOH en 800 ml de H_2O y una solución de 194,0 de $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ en 1.200 ml de H_2O y agitando se mantiene a 90°C hasta que la suspensión viscosa en unos 15 minutos se ha vuelto fluida. Después se vierte ésta en una solución de cloruro de hierro (II) al 1,5% fria e
- 20.
- 25.
- 30.



301178

- introduciendo aire a 20-24°C y agitando fuertemente se oxida en 20 minutos a gérmenes de γ -FeOOH naranja, con lo que la temperatura sube a 36°C. La suspensión se puede emplear para el crecimiento como gérmenes o, después de lavar, filtrar y secar y eventualmente recocer, directamente como fases de γ -FeOOH, γ -Fe₂O₃ ó α -Fe₂O₃. La suspensión de gérmenes contiene 1,14% de FeCl₂ y 23,7 g/l de γ -FeOOH; rendimiento: 2,37 % correspondientes a 505 g de γ -FeOOH.

Ejemplo - 5.

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II). En 22 081 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 2,2% se han disuelto 58,3 g de AlCl₃ 6 H₂O; a 26°C se mezclan 1799 ml de solución de NaOH al 12,0% con una solución de 97,0 g de Na₃PO₄ 12 H₂O en 600 ml de H₂O y se agrega la mezcla de la mencionada solución de sal de hierro (II). Introduciendo oxígeno del aire y agitando vivamente se obtiene en unos 19 minutos γ -FeOOH naranja a una temperatura final de 32°C, que se emplea como germen o elaborado en la forma usual o se puede emplear directamente o después de transformar en γ -Fe₂O₃ ó α -Fe₂O₃. La suspensión de gérmenes contiene 0,52% de FeCl₂ y 10,6 g/l de γ -FeOOH; rendimiento: 1,06 % = 260 g de γ -FeOOH.

Ejemplo - 6.

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II) 21 550 ml de una solución



301478

- de cloruro de hierro (II) al 1,59%, en la que se han disuelto 61,1 de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se mezclan a temperatura ambiente con 1.000 ml de una NaOH al 19,0% en la que se han disuelto 67,7 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, y a 20°C, agitando, se oxida con aire en 15 minutos a la tonalidad naranja-amarilla (pH 6 - 6,5), después se agregan 500 ml de una NaOH al 19,0%, en la que se han disuelto 33,9 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, y el hidróxido precipitado se oxida de nuevo rápidamente a una tonalidad de color naranja (pH 9,5 - 10). Después se agregan 700 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 17,5% en la que se han disuelto 15,8 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; la precipitación se vuelve a oxidar rápidamente. La suspensión de gérmenes contiene entonces aproximadamente 0,12% de FeCl_2 y aproximadamente 12,9 g/l de $\gamma\text{-FeOOH}$ (rendimiento 1,29% de $\gamma\text{-FeOOH}$) y tiene una temperatura final de 23°C. El $\gamma\text{-FeOOH}$ así obtenido se puede después de lavar, filtrar y secar al $\gamma\text{-FeOOH}$ o recocer al $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ó $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ó emplear como germen para el ulterior crecimiento.

Ejemplo - 7.

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II). 22 081 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 2,2% se mezclan con una cantidad de solución de arseniato sódico y cloruro de aluminio correspondiente a 30 g de Al_2O_3 y a 20°C con 1 799 ml de NaOH al 12% (70% de precipitación). Introduciendo oxígeno del aire se obtiene en 24 minutos un germen de $\gamma\text{-FeOOH}$ amarillo-naranja,



con lo que la temperatura sube a 28°C. La suspensión de gérmenes contiene 0,6 % de FeCl_2 y 10,1 g/l de γ - FeOOH .

Ejemplo - 8.

5. Formación de gérmenes de una solución de cloruro de hierro (II). 23 550 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 1,49% se mezclan con una cantidad de solución de cloruro de aluminio y arsenato sódico correspondiente a 33,32 g de AlAsO_4 y con 1000 ml de NaOH al 19% y a 20°C se oxida con aire en 12 minutos a una tonalidad amarillo-naranja (pH = 6 - 6,5); después se agregan 500 ml de una NaOH al 19% y nuevamente se oxida a una tonalidad naranja-marrón (pH > 10).
10. Después de agregar 700 ml de una solución de cloruro de hierro (II) con una cantidad de solución de cloruro de aluminio y arseniato sódico correspondiente a 16,66 g de AlAsO_4 se vuelve a oxidar rápidamente la suspensión (pH = 6 - 6,5; duración 5 minutos).
15. La suspensión de gérmenes contiene 0,15% de FeCl_2 y aproximadamente 12,7 g/l de γ - FeOOH .

II - Formación de Gérmenes - Adición de estabilizadores después de la formación de gérmenes.

Ejemplo - 9.

25. Formación de gérmenes de una solución de sulfato de hierro (II) 3600 ml de una solución de sulfato de hierro (II) al 15% se mezclan a temperatura ambiente con los ml indicados en la tabla 3 de una NaOH al 19 % y agua hasta un volumen final de 24 350 ml. Agitando fuertemente se oxida, con un
- 30.



- agitador de gasificación de aire, una frita o un serpentín de aire finamente repartidor, la suspensión de hidróxido de hierro (II), obtenida con oxígeno de aire, en el tiempo indicado a γ -FeOOH
5. amarillo-naranja. La temperatura puede subir según la temperatura de partida y la velocidad de oxidación hasta 50°C. En la tabla 3 se encuentra además el grado de precipitación de los iones de hierro (II) y el análisis de la suspensión de gérmenes en
10. % de FeSO₄ y en g/l de γ -FeOOH, Los gérmenes de γ -FeOOH se hacen termoestables, después de su obtención mediante un tratamiento ulterior. A las suspensiones de gérmenes se les agregan las cantidades de una solución de sulfato de aluminio y
15. arsenato sódico correspondientes a los iones de Al³⁺ (III) y AsO₄³⁻ indicados en la tabla 3 y nuevamente se agita brevemente.

301458



T A B L A - 3.

Ensayo Nº	ml 19% NaOH	% de precipi- tación	Minutos de tiempo	% de FeSO ₄	g/l de γ-FeOOH	g de aditivo después de la formación del gérmen.
:	:	:	:	:	:	:
9.01:	1425	95	8.5	0.08	13.1	sin aditivo
9.02	"	"	13.0	0.10	23.1	50 g AlAsO ₄
9.03:	γ	"	12.0	0.10	13.1	30 g Na ₃ AsO ₄
9.04	"	"	8.5	0.08	13.1	sin aditivo
9.05	"	"	13	0.10	23.1	50 g ALPO ₄

+ 2 preparados reunidos, sedimentados, decantados y analizados.



E j e m p l o - 10.

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II). 2.700 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 6,7% se mezclan a temperatura ambiente con los ml de una NaOH al 19% indicados en la tabla 4 y agua hasta un volumen final de 24 350 ml. Agitando fuertemente con un agitador de gasificación de aire, una frita o sepertín de aire de fina distribución, se efectúa la oxidación del hidróxido de hierro (II) en el tiempo indicado, con oxígeno del aire al γ -FeOOH amarillo-naranja. La temperatura puede subir según la temperatura de partida y la velocidad de oxidación hasta 50°C. El grado de precipitación se varió del 60 -110%. A las suspensiones de gérmenes se les agregan las cantidades de iones de arseniato y fosfato correspondientes a los compuestos indicados en la tabla 4 y en caso dado cationes de metales trivalentes (B, Al, Ga, Cr, Fe, Mn) y nuevamente se agita brevemente.
- 5.
- 10.
- 15.



T A B L A - 4.

Mezcla n°	Ml 19% NaOH	% de precipitación	Minutos de tiempo	% de FeCl ₂	g/l de γ-FeOOH	g de aditivo después de la formación del germen.
10.01	1500	100	7.0	0.03	13.9	sin
10.02	1350	90	22.0	0.20	11.0	30 g AlAsO ₄
10.03	"	"	23.0	0.22	11.6	50 g Na ₃ AsO ₄
10.04	"	"	22.0	0.20	11.8	20 g " + 30 g Na ₃ PO ₄
10.05	2700	"	70.0	0.50	21.4	60 g AlAsO ₄
10.06	1350	90	24.0	0.24	11.0	50 g FeAsO ₄
10.07	"	"	22.5	0.12	11.9	50 g BAsO ₄
10.08	"	"	22.5	0.12	11.9	40 g BAsO ₄ + 30 g BPO ₄
10.09	"	"	25.0	0.12	11.5	30 g MnAsO ₄
10.10	"	"	20.0	0.10	10.9	40 g CrAsO ₄
10.11	1348	"	23.0	0.22	11.6	30 g AlPO ₄
10.12	"	"	23.0	0.25	11.6	50 g Na ₃ PO ₄
10.13	1650	110	15.0	0.03	13.0	50 g AlPO ₄
10.14	1350	90	24.0	0.25	11.7	20 g FePO ₄
10.15	"	"	23.0	0.10	11.9	50 g BPO ₄
10.16	"	"	22	0.15	11.9	20 g MnPO ₄



E J E M P L O - 11

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II) 4000 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 20,0% se calientan a 38°C y rápidamente se vierten una solución de 504,9 g de NaOH en 800 ml de H₂O y la suspensión viscosa se mantiene agitando a unos 90°C hasta que en unos 15 minutos se ha vuelto fluida. Esta suspensión fluida se vierte rápidamente en una solución de cloruro de hierro (II) al 1,5% fría y bajo entrada de aire a 20+24°C, y agitando fuertemente, se oxida en unos 20 minutos a gérmenes de γ-FeOOH amarillo-naranja, con lo que la temperatura sube hasta 40°C. La suspensión de gérmenes con 1,15% de FeCl₂ y 21,4 g/l de γ-FeOOH se mezcla con tanto de una solución de cloruro de aluminio y arseniato sódico, que corresponden a 60 g de AlAsO₄, y se agita brevemente.
- 5.
- 10.
- 15.

E J E M P L O - 12

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II) 22 081 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 2,2% se mezclan a 20°C con 1 799 ml de una NaOH al 12% (70 % de precipitación). Introduciendo oxígeno del aire se prepara en unos 24 minutos un germen de γ-FeOOH amarillo-naranja con lo que la temperatura ha subido hasta unos 28°C. La suspensión de gérmenes contiene 0,6% de FeCl₂ y 10,1 g/l de γ-FeOOH después de su obtención se mezcla con tantos ml de una solución de cloruro de aluminio y de arseniato de sodio de manera que a todos los gérmenes correspondan 30 g de AlAsO₄, y agita bre-
- 20.
- 25.
- 30.



vemente.

E J E M P L O - 13.

- Formación de gérmenes de solución de cloruro de hierro (II) 23 500 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 1,49% se mezclan a temperatura ambiente con 1.000 ml de una NaOH al 19,0% y a 20°C agitando con aire se oxida en 12 minutos al tono amarillo naranja (PH - 6 - 6,5): después se agregan 500 ml de una NaOH al 19,0% y el hidróxido que se precipita se -
5. vuelve a oxidar rápidamente al tano marrón-naranja - (PH>10). Después de agregar 700 ml de una solución de cloruro de hierro (II) al 17,5 % se vuelve a oxidar rápidamente la suspensión (PH= 6 - 6,5 duración 5 minutos). La suspensión de gérmenes contiene 0,15 % de FeCl₂ y aproximadamente 12,7 g/l - de γ-FeOOH. La temperatura final había subido a -
10. 24°C. A la suspensión de gérmenes terminada se agregan simultaneamente una solución de 58,05 g de AlCl₃ · 6 H₂O (21,6 % Al₂O₃) en 400 ml de H₂O y una solución de 93,52 g de Na₃PO₄ · 12 H₂O (18,67 % de P₂O₅) en 400 ml de H₂O agitando (30 g de AlPO₄ /preparado de gérmenes) y se agira brevemente. IIII. Crecimiento de los gérmenes
15. 20.

E J E M P L O - 14.

- Crecimiento de los gérmenes en solución de sulfato de hierro (II) en presencia de hierro.
25. En la tabla 5 se han reunido los datos de los ensayos para el crecimiento de los gérmenes en soluciones de sulfato de hierro (II). Además de los números de ensayo o gérmenes figuran el índice de -
- 30.



- gérmenes graduado en g/l de γ -FeOOH, el β de FeSO₄, la temperatura de trabajo, el tiempo de duración en horas, el rendimiento final en g/l de γ -FeOOH y cada vez la fase α -Fe₂O₃ ó γ -FeOOH que está presente según las comprobaciones por rayos X y magnéticas.
- 5.
- En depósitos de remanita, que se sumergen en baños de agua templados, se puso la mezcla de reacción, volumen final 6 000 ml, con 500 g de chatarra de hierro, agitando en contcto con aire finamente repartido y el tiempo indicado se mantuvo a las temperaturas señaladas: El número de gérmenes se varió de 7 - 16 g/l de γ -FeOOH, la temperatura de trabajo a 50 - 90°C y la duración del ensayo de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 41 - 96 horas. Según el grado de precipitación de los gérmenes, según el número de gérmenes y giro en el crecimiento de gérmenes, según la cantidad de hierro aire previamente dada varió, el tiempo que era necesario para alcanzar un tamaño de partícula determinado, a reconocer por la tonalidad determinada del γ -FeOOH. Con excepción de los ensayos 14.01 y 14.06 que se hicieron con un germen de γ -FeOOH sin aditivo y que en el crecimiento de los gérmenes a 80°C se transformaron en α -Fe₂O₃ rojo, se obtuvo en todos los casos, según el tamaño de partícula, γ -FeOOH amarillo-naranja hasta rojo-naranja.



EJEMPLO - 15.

Crecimiento de gérmenes en solución de cloruro de hierro (II) y en presencia de hierro.

La tabla 6 contiene la documentación para

5. el crecimiento de los gérmenes en solución de cloruro de hierro (II). Además de los números de ensayo y de gérmenes se indica el número de gérmenes en g/l de γ -FeOOH, el % de $FeCl_2$, la temperatura de reacción, el tiempo de duración en horas, el rendimiento en g/l de γ -FeOOH y la indicación de la fase según los resultados de las comprobaciones por rayos X y magnéticas (α - Fe_2O_3 rojo o γ -FeOOH naranja). En recipientes de remanita, que se sumerjen en baños de agua templados, se puso la mezcla de
10. reacción, volumen final 6.000 ml con 500 g de chatarra de hierro en contacto, con aire finamente repartido y se mantuvo el tiempo indicado a la temperatura señalada.
- 15.

20. El número de gérmenes se varió de 3 a 16 g/l γ -FeOOH, la temperatura de trabajo de 80 hasta 90°C y la duración del ensayo de 30 hasta 95 horas. Según el grado de precipitación de los gérmenes, según la cantidad de gérmenes y índice de giro en el crecimiento de los gérmenes, según la cantidad de hierro y de aire alimentados, varió el tiempo que era necesario para lograr un tamaño de partícula previamente determinado, lo que se demuestra por la tonalidad de color. Con excepción de los ensayos 15,01 y 15,10, cuya formación de gérmenes de γ -FeOOH se efectuó sin aditivos y que a 80°C dieron
- 25.
- 30.

- 31 -

301458



γ - Fe_2O_3 rojo. se obtuvo en todos los casos γ - FeOOH
amarillo-naranja hasta rojo-naranja.

304458



T A B L A - 6.

Ensayo Nº	Gérmén Nº	g/l de -FeOOH	g de FeCl ₂	°C	horas de tiempo	Rendimiento g/l	Fase
: 15.01 :	2.01 :	10.0 :	0.72 :	80 :	" :	48.0 :	x -Fe ₂ O ₃
: 15.02 :	2.02 :	6 :	" :	" :	" :	35.0 :	y -FeOOH
: 15.03 :	2.03 :	7 :	" :	" :	" :	45.5 :	"
: 15.04 :	2.04 :	6 :	" :	" :	" :	68.5 :	"
: 15.05 :	2.05 :	7 :	" :	" :	" :	42.5 :	"
: 15.06 :	2.06 :	6 :	" :	" :	" :	55.6 :	"
: 15.07 :	2.07 :	5 :	" :	" :	" :	66.5 :	"
: 15.08 :	2.08 :	7 :	" :	" :	" :	62.4 :	"
: 15.09 :	2.09 :	6 :	" :	" :	" :	63.8 :	"
: 15.10 :	7.01 :	10 :	" :	" :	" :	54.0 :	x -Fe ₂ O ₃
: 15.11 :	7.02 :	6 :	" :	" :	" :	74.1 :	y -FeOOH
: 15.12 :	7.03 :	7 :	" :	" :	" :	59.4 :	"
: 15.13 :	7.04 :	6 :	" :	" :	" :	49.5 :	"
: 15.14 :	7.05 :	7 :	" :	" :	" :	72.4 :	"
: 15.15 :	7.06 :	6 :	" :	90 :	" :	76.0 :	"
: 15.16 :	7.07 :	7 :	" :	80 :	" :	66.4 :	"
: 15.17 :	7.08 :	7 :	" :	" :	" :	39.5 :	"
: 15.18 :	7.09 :	6 :	" :	" :	" :	62.5 :	"
: 15.19 :	7.10 :	7 :	" :	95 :	80 :	76.0 :	"
: 15.20 :	7.11 :	6 :	" :	80 :	96 :	69.5 :	"
: 15.21 :	7.12 :	7 :	" :	85 :	80 :	72.0 :	"
: 15.22 :	7.13 :	6 :	" :	80 :	96 :	59.4 :	"
: 15.23 :	3 :	7 :	" :	" :	" :	86.4 :	"
: 15.24 :	4 :	3 :	" :	85 :	" :	81.5 :	"
: 15.25 :	5 :	7 :	" :	80 :	" :	92.5 :	"
: 15.26 :	8 :	7 :	" :	" :	" :	38.5 :	"



E J E M P L O - 16.

Crecimiento de gérmenes en Solución de cloruro de hierro (II) mediante oxidación con nitrato sódico.

5. En 1134 ml de un germen obtenido según el ensayo 2,03 (Tabla 2, ejemplo 2) ó según el ensayo 10,11 (Tabla 4 ejemplo 10) de solución de cloruro de hierro (II) en presencia de $AlAsO_4$ ó $BaSO_4 + BPO_4$, se gotean a 80° C en el plazao de 8 horas, -
10. agitando, simultaneamente las soluciones de 300 g de $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ en 2.000 ml de H_2O , de 1250 h de hexametenotetramina en 2500 ml de H_2O y 314 de $NaNO_2$ en 1.000 ml de H_2O en partes alicuóticas y finalmente se mantiene aún durante 30 minutos a 80°C. D Se obtiene después de lavar, filtrar y secar a 140°C
15. un γ - $FeOOH$ completamente naranja que, después de deshidratar a 300°C se transforma en γ - Fe_2O_3 ferromagnético marrón sólido y después de recocer a más de 500°C en γ - Fe_2O_3 rojo.

E J E M P L O - 17.

20. Crecimiento de gérmenes en solución de sal de hierro (II) ácido por oxidación con nitrobenzol en presencia de hierro a 90°C.
25. 40000 ml de gérmenes según el ensayo 1.05 (Tabla 1, ejemplo 1) ó según el ensayo 9.02 (Tabla 3, ejemplo 9) de solución de sulfato de hierro (II) o según el ensayo 2.04 Tabla 2 ejemplo 2) o según el ensayo 10.04 (Tabla 4, ejemplo 10) de solución de cloruro de hierro (II) se mezcla con 50 g de virutas de hierro, 200 ml de nitrobenzol y 82,3 g de
- 30.



5. $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ó 59,9 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y se calienta a 90°C . En el transcurso de 8 horas se agregan otros 325 ml de nitrobenzol y 550 g de virutas de hierro. Después de separar el hierro no reaccionado, la anilina formada por reducción del compuesto nitro y después de lavar, filtrar y secar por debajo de 150°C se obtiene γ - FeOOH naranja, que deshidratando a más de 180°C se transforma en γ - Fe_2O_3 ferromagnético, - marrón sólido, y recociendo a temperaturas más elevadas aún en α - Fe_2O_3 rojo.
- 10.

E J E M P L O - 18.

15. Crecimiento de gérmenes mediante adición de iones de hierro (II) o bases alcalí o alcalí térrero.
20. 10 g/l de cantidades correspondientes de un germene de γ - FeOOH obtenido según el ensayo 2.02 (Tabla 2 ejemplo 2) o según el ensayo 10.04 (Tabla 4, ejemplo 10) se mezclan con 605 ml de una solución de FeCl_2 al 16,7% y en un depósito de remanitas eléctricamente calentado, provisto de un tubo para la introducción de aire y de agitar, a 80° , y se introducen 500 l/h de aire. En el transcurso de 48 horas se gotean de dos embudos goteadores con velocidad de -
25. entrada constante, cada vez 3500 ml de una solución al 20,55% de FeCl_2 y 3500 ml de una solución al 12,96% de NaOH, con lo que el valor PH se encuentra durante todo el ensayo en 4 - 4,5. Se obtienen aproximadamente. 13 000 ml de una suspensión se γ - FeOOH , rojo-naranja, con 46.5 g/l de γ - FeOOH : El pigmento se lava
- 30.



y se filtra en la forma usual. Después de secar a 140°C se obtiene γ -FeOOH rojo naranja, después desecar a 300°C γ -Fe₂O₃ sólido marrón, fuertemente ferrogamnetico, y después de recocer a unos 450°C α -Fe₂O₃ rojo luminoso.

5.

10.

E J E M P L O 19.

Crecimiento de gérmenes en solución de cloruro de hierro (II) por oxidación con nitrito sodico.

En 1134 ml de un germen de γ -FeOOH, obtenido según el ensayo 2.15 (Tabla 2) de solución de cloruro de hierro (II) en presencia de AlPO₄, se go-tean continuamente en el plazo de 8 horas, agitando simultaneamente las soluciones de 900 g FeCl₂ · 4H₂O en 2000 ml de H₂O, de 1250 g de hexametenotetramina en 2500 ml de H₂O y de 314 g de NaNO₂ en 1.000 ml de H₂O en partes alicuoticas y finalmente se mantiene aun durante 30 minutos a 80°C. Después de lavar, filtrar y secar a 140°C se obtiene un γ -FeOH lleno naranja que, después de deshidratar a 300°C, se transforma en γ -Fe₂O₃ ferromagnético marrón solido y después de recocer a más de 500°C en α -Fe₂O₃ rojo.

15.

20.

25.

E J E M P L O - 20.

Crecimiento de gérmenes en solución ácida de sal de hierro (II) por oxidación con nitrobenzol en presencia de hierro a 90°C. 2000 ml de gérmenes -

30.



5. según el ensayo 1.06 de solución de sulfato de hierro (II) Tabla 1) o según el ensayo 2.15 de solución de cloruro de hierro (II) Tabla 2) se mezclan con 50 g de virutas de hierro, 200 ml de nitrobenzol y 82,3g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ó 58.9 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ y se calienta a 90°C. en el transcurso de 8 horas se agregan a otros 335 ml de nitrobenzol y 550 g de virutas de hierro. Después de separa el hierro no reaccionado, de la anilla formada por reducción del compuesto nitro y después de lavar, filtrar y secar por debajo de 150°C se obtiene $\gamma\text{-FeOOH}$ naranja que, deshidratado a mas de 180°C, se transforma en $\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferromagnético, sólido marrón, y por recocido a temperatura más elevada en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rojo.
- 10.

15. E J E M P L O - 21.

Crecimiento de gérmenes mediante adición de iones de hierro (III) y bases de alcalí o alcalí terreo.

20. 14736 ml de un germen de $\gamma\text{-FeOOH}$, obtenido según el ensayo 2.09 (Tabla 2 ejemplo 2) con 11,7 g/l de $\gamma\text{-FeOOH}$ y 0,24% de FeCl_2 , se calientan agitando a 80°C en un redipiente calentado electricamente de remanita y en 48 horas se gotean desde 2 embudos goteadores, con velocidad de salida constante, -
25. 4 500 ml de una solución al 27,3% de FeCl_3 y 4 500 ml de una solución al 20,16% de NaOH . Se obtienen aproximadamente 24 000 ml de una suspensión rojo naranja con 40,2 g/l de $\gamma\text{-FeOOH}$. El pigmento, como de costumbre se lava, se filtra y después secar a 140°C
30. es color naranja, después de calentar a 300°C es -



γ -Fe₂O₃ fuertemente ferromagnético y marrón sólido y después de recocer por encima de 450°C de color rojo luminoso (α -Fe₂O₃).

E J E M P L O - 22.

5.

Crecimiento de gérmenes en solución de cloruro de hierro (II) por NaNO₂. En 1134 ml de un germen obtenido según el ensayo 10.11 (Tabla 4) en doble concentración de solución de cloruro de hierro (II), que después de sus obtención se mezcló simultáneamente con una solución concentrada AlCl₃ y -

10.

solución de Na₃PO₄ (correspondientes a 60 g de AlPO₄) se gotean igualmente a 80°C, en el plazo de 8 horas, agitando, simultáneamente las soluciones de

15.

900 g de FeCl₂ · 4 H₂O en 2000 ml de H₂O de 1250 g de hexametenotetramina en 2500 ml de H₂O; y de 314 g NaHO₂ en 1000 ml de H₂O en partes correspondientes y al final se mantiene aún durante 30 minutos a 80°C

20.

Después de lavar, filtrar y secar a 140°C se obtiene un γ -FeOOH naranja que, después de deshidratar a 300°C, se transforma en γ -Fe₂O₃ ferromagnético, sólido, marrón y después de recocer a más de 500°C en α -Fe₂O₃ rojo.

E J E M P L O - 23.

25.

Crecimiento de gérmenes en solución de cloruro de hierro (II) mediante nitrobenzol (90°C)
a) El germen 10.12 (Tabla 4) (con 90: de precipitación, sin adición de ortofosfato sódico, después de concentración previa dejando reposar y decantando con 92,5 g de γ -FeOOH (correspondiente a 4300 ml de

30.



5. solución de germen) en el que se han disuelto 58,9 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, se calienta a 90°C y se deja durante una hora, agitando, después se agregan 51,5 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (o esto se disuelve en 1 litro de H_2O y se gotaa igualmente en 8 horas). En el transcurso de 6 horas se agregan 525 ml de nitrobenzol y 600 g de viruta de hierro. Después de separar el hierro no reaccionado, la anilina formada por la reducción del compuesto nitro y después de lavar, filtrar y secar por debajo de 150°C se obtiene el $\gamma\text{-FeOOH}$ naranja, que deshidratando a más de 180°C se transforma en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ferromagnético sólido marrón y recocido a temperaturas aún más elevadas en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rojo. b) 2400 ml del germen de $\gamma\text{-FeOOH}$, obtenido según el ensayo 10.13 (Tabla 4) mezclado después de la formación del germen con 60 g de AlPO_4 (soluciones concentradas de AlCl_3 y Na_3PO_4) se mezclan con 50 g de puntas de clavos, 200 ml de nitrobenzol y 58,86 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ en recipientes de remanita se calienta a 90°C y se deja así durante $1/2$ horas. En el transcurso de 8 horas se agregan otros 325 ml de nitrobenzol y 500 g de puntas de clavos en partes iguales. Después de destilar la anilina formada se elabora el lodo de pigmento de $\gamma\text{-FeOOH}$ como descrito bajo a).
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

E J E M P L O - 24.

Oxidación por aire agregando iones de hierro (II) y bases de alcali y alcalí térreo.

11052 ml de un germen de $\gamma\text{-FeOOH}$, obteni-

301458



- do según el ejemplo 10.11 (Tabla 4) con 11,4 g/l de γ -FeOOH y 0,25% de $FeCl_2$ se mezclan con 605 ml de una solución de $FeCl_2$ al 16,7% y en un recipiente de remanita de calentamiento eléctrico y provisto de un tubo para la intròducción de aire y de agitador, se calienta a 80°C y se introducen 500 l/h de aire. En el transcurso de 48 horas se gotean desde dos embudos goteadores, con velocidad de salida constante, cada vez 3500 ml de una solución al 20,55% de $FeCl_2$ y 3500 ml de una solución al 12,96% de NaOH, manteniendose el valor PH durante todo el ensayo en 4 - 4,5. Se obtienen unos 18.000 ml de una suspensión de γ -FeOOH rojo naranaja con 35,1 g/l de γ -FeOOH: en la forma usual se lava el pigmento y se filtra. Después de secar a 140°C se obtiene el γ -FeOOH rojo-naranja, después de secar a 300°C el γ - Fe_2O_3 fuertemente ferromagnético, marrón sólido y después de recocer por encima de 450°C el α - Fe_2O_3 rojo luminoso.

20. E J E M P L O - 25.

Crecimiento de los gérmenes mediante adición de iones de hierro (III) y bases de alcalí o alcalí terreo.

25. 14.736 ml de un germen de γ -FeOOH obtenido según el ensauo 10.11 (Tabla 4) con 11,4 g/l de γ -FeOOH y 0,25% de $FeCl_2$ se calientan en un recipiente de remanita calentado electricamente, agitando a 80°C y en 48 horas se gotean con velocidad de salida constante 4500 ml de una solución al 27,3% de $FeCl_3$ y 4.500 ml una solución al 20.16% de NaOH. Se
- 30.



5. obtienen aproximadamente 24.000 ml de una suspensión rojo-naranja con 36,3 g/l de γ -FeOOH. El pigmento se lava como de costumbre, se filtra y después de secar a 140 es de color naranja, después de calentar a 300 fuertemente ferromagnético y marrón sólido (γ -Fe₂O₃) y después de recocer por encima de 450°C de color rojo luminoso (α -Fe₂O₃).

N O T A

10. 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.
15. También se hace constar que el invento se refiere a unas solicitudes de patente presentadas en Alemania con fecha del 26 de junio de 1.963. 4 de diciembre de 1.963 y 9 de enero de 1964, nos: F 40076 IVa/12 n. F 41468 IVa/12 n. y 41395 IVa/12 n respectivamente,
20. acogiéndose por lo tanto a los beneficios 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, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
25. γ -FeOOH": caracterizándose por lo siguiente:
- 1º.- Procedimiento para la obtención de γ -FeOOH, en el cual la formación de gérmenes se efectúa por precipitación de soluciones de sal de hierro (II) con bases de alcalí o alcalí térreo u oxidación del hidróxido de hierro (II) o del carbonato de hierro
- 30.



JUN 1934

- (II) con oxígeno, aire, compuestos de nitro orgánicos, u otros medios de oxidación, y en caso dado un crecimiento del gérmen del γ -FeOOH en soluciones de sal de hierro (II) se efectua bién en presencia de -
5. hierro metálico o en soluciones de sal de hierro (II) mediante adición simultánea de cantidades equivalentes de iones de hierro (II) y soluciones o suspensiones de alcalí o alcalí térreo, o mediante adición - de cantidades equivalentes de iones de hierro (II) -
 10. y base, soluciones o suspensiones de alcalí o alcalí térreo, en ambos casos empleando el medio de oxidación arriba mencionado, caracterizado porque a las soluciones o suspensiones empleadas para la obtención del γ -FeOOH se le agregan como estabilizadores compuestos de fósfor y/o de arsenio solubles en agua en cantidades de 0, hasta 25 g. referido a 100 g de Fe y sales solubles en agua de B (III), Al(III), Ga(III), - Cr(III), Mn(III) y/o Fe(III) en cantidades de 0,25 hasta 1,75 equivalentes, referido al AsO_4^{3-} ó PO_4^{3-}
 - 15.
 20. 2º.- Procedimiento, según reivindicación 1º, caracterizado porque los aditivos se agregan ante, durante o después de la formación de gérmenes del γ -FeOOH.
 - 3º.- Procedimiento, según reivindicación
 25. 1º, caracterizado porque los gérmenes de γ -FeOOH - obtenidos según los procedimientos usuales se les agregan los estabilizadores durante el proceso de - crecimiento, después de calentar la suspensión de - gérmenes o más de 65°C.
 30. 4º.- Procedimiento, según reivindicación 1º, caracterizado porque el proceso de crecimiento



1964

de las partículas de γ -FeOOH se efectúa a temperaturas de 55 hasta 100°C. preferentemente a temperaturas de 70 hasta 95°C.

- 5. 5º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porqu durante el proceso de crecimiento de las partículas de γ -FeOOH a la suspensión de los gérmenes de γ -FeOOH y en caso dado de hierro metalico, se le agrega continuamente sales de hierro (II) y una solución o suspensión de bases de Alcalí o alcalí terro agitando fuertemente, manteniendose un valor PH del medio de reacción en 3 hasta 7, - preferentemente de 4 hasta 6.5.

- 10. 6º.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado porque como medio de oxidación se emplea nitrobenzol.

- 15. 7º.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª hasta 5ª, caracterizado porque la formación de las partículas de γ -FeOOH se efectua en solución de sulfato de hierro (II) y el proceso de crecimiento en solución de cloruro de hierro (II).

- 20. 8º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque el γ -FeOOH obtenido se transforma por deshidratación y recocido en γ -Fe₂O₃ ó α -Fe₂O₃.

- 25. 9º.- Procedimieno, según reivindicación 1ª, caracterizado, porque como compuestos de fósforo o de arsenio se emplean sales solubles en agua - que en el medio de reacción sean capaces de forma iones PO₄³⁻ ó AsO₄³⁻.

- 30. 10º.- Procedimiento para la obtención de γ -FeOOH: tal y como queda sustancialmente descrito

301458

- 44 -

301458



en la presente memoria.

Esta memoria consta de 44 ^{10.}hojas escritas a maquina por una sola cara.

Madrid. 26 Jul 1964

FARBENFABRIKEN BAYER
AKTIENGESELLSCHAFT.

J. GOMEZ REBO Y MODET