

P.- 40.383

BM Suecia 18073/67

361979

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 01</u>
CLASE <u>G</u>

Memoria descriptiva

28 ENE 1969



para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad / ~~de nacionalidad~~ sueca

con domicilio en Sturegatan 22, Estocolmo (Suecia)

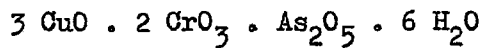
por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN NUEVO COM-
PUESTO QUIMICO DE COBRE, CROMO, ARSENICO, HIDROGENO Y
OXIGENO" (Clase Internacional C01b G23f)

La presente invención se refiere a un compuesto químico constituido por, cobre, cromo, arsénico, hidrógeno y oxígeno. El compuesto ha sido designado cromato-arseniato de cobre y puede utilizarse como ingrediente de soluciones conservadoras y similares. El cromo está presente en el compuesto en forma hexavalente, y el arsénico en forma pentavalente.

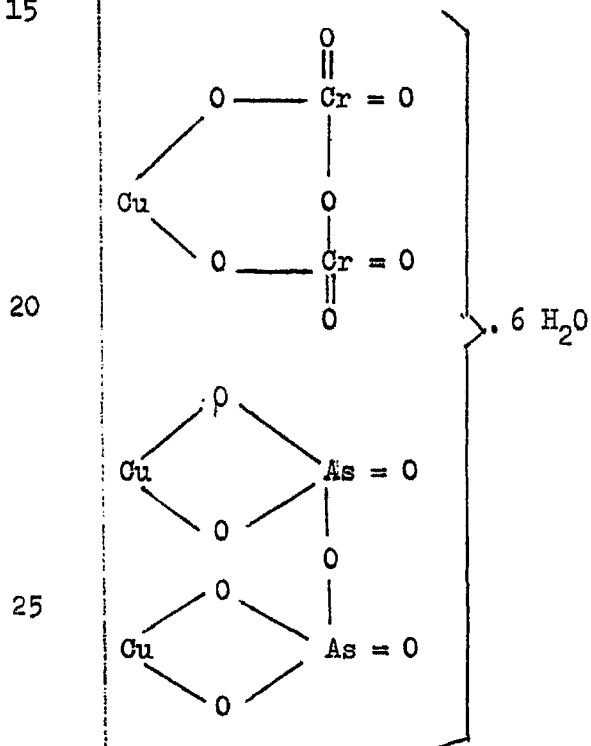


El compuesto no ha sido descrito con anterioridad en la literatura técnica química, y tampoco ha sido incluido en las tablas de difracción de rayos X disponibles utilizadas en la identificación de compuestos químicos.

El compuesto cromato-arseniato de cobre, denominado en lo sucesivo CAC, tiene la fórmula siguiente:



15



20

25

Los distintos componentes se han determinado por análisis

químico cuantitativo, mostrándose los resultados en la tabla siguiente. Los valores obtenidos por análisis coinciden totalmente con los valores a que se llega cuando se aplica la fórmula anterior:



5 Análisis químico cuantitativo:

CuO	30,7%
CrO ₃	25,7%
As ₂ O ₅	29,6%
H ₂ O	14,0%

10 Total 100,0%

15 El compuesto CAC cristaliza en la forma de pequeñas placas o agujas de tamaño comprendido generalmente entre 1 y 10 μ m. La forma del cristal es triclinica. Los cristales tienen un índice de refracción elevado y un aspecto brillante, particularmente en suspensión acuosa, y tienen un color que va desde amarillo a rojo amarillento.

20 Los resultados del análisis de difracción de rayos X del CAC, utilizando un difractómetro y radiación CuK α , se muestran en la tabla siguiente. I representa la intensidad de radiación y d la distancia de la red cristalina o distancia interatómica.

28 ENE.



	<u>I</u>	<u>d Å</u>
	4	7,83
	20	6,49
	10	5,6
5	12	5,17
	18	5,07
	40	4,60
	2	4,39
	1	4,26
10	18	4,22
	2	3,92
	10	3,87
	15	3,80
	4	3,77
15	2	3,65
	11	3,58
	1	3,49
	5	3,4
	7	3,24
20	8	3,2
	20	3,09
	35	3,07
	7	2,97
	28	2,90
25	4	2,89
	18	2,88
	3	2,86
	25	2,83
	10	2,79
30	3	2,68
	1	2,66

25.1.69.

Las reflexiones más intensas obtenidas por difracción
de rayos X se han representado en la Figura 1. La longitud
de los ejes del cristal y los ángulos entre ellos, junto
con el volumen (V) de la malla elemental pueden calcularse
a partir de las figuras anteriores; obteniéndose los si-
guientes valores:

$$\begin{array}{ll} a = 10,2 \text{ \AA} & \alpha = 91,5^\circ \\ b = 13,0 \text{ \AA} & \beta = 65,3^\circ \\ c = 11,4 \text{ \AA} & \gamma = 85,3^\circ \\ V = 1310 \text{ \AA}^3 & \end{array}$$

La densidad del compuesto es 3,21, y su peso molecu-
lar 776,54.

El compuesto CAC puede formarse únicamente en condi-
ciones especiales, lo cual explica posiblemente por qué
no se ha producido ni descrito previamente dicho compues-
to.

Las condiciones especiales en las cuales se forma el
compuesto CAC pueden resumirse como sigue:

- 1) El compuesto se forma únicamente en sistemas concentra-
dos con altas actividades de los componentes incluidos
en el mismo.
- 2) El sistema debe ser puro, es decir encontrarse en esen-
cia totalmente libre de impurezas y sustancias extrañas
siempre que éstas dificulten o impidan la formación y
cristalización del CAC.
- 3) El sistema de reacción debe calentarse, a fin de obte-
ner una velocidad de reacción suficientemente alta.

Aunque no se tiene la certeza de ello, la formación

del CAC depende probablemente en gran proporción d²⁸ NE-96
nera en que los diferentes componentes se introducen en la
mezcla de reacción. Por ejemplo, se ha encontrado que es
imposible formar el compuesto cuando se utilizan ciertas
5 sustancias de partida o combinaciones de las mismas. Un
procedimiento preferido para la producción del compuesto
se basa en el empleo de ácido arsénico y ácido crómico jun-
to con uno o más de los siguientes compuestos de cobre:
arseniato de cobre, cromato de cobre, carbonato de cobre,
10 óxido de cobre e hidróxido de cobre. Naturalmente, es tam-
bién posible utilizar otros compuestos, aunque los mencio-
nados anteriormente se han considerado sumamente adecuados
puesto que no dan lugar a sustancias extrañas en el sis-
tema.

15 Un arseniato de cobre preferido es el diarseniato
cristalino $\text{CuHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este se compone de cristales de
color azul-verde, los cuales tienen convenientemente un ta-
maño comprendido entre 10 y 30 μm . El arseniato puede
prepararse de una manera conocida a partir de sulfato de
20 cobre y ácido arsénico, y se obtiene de una forma muy pura
con un contenido máximo de impurezas que no excede de
0,001 - 0,01%.

En la producción del compuesto, el ácido arsénico y
el ácido crómico se mezclan adecuadamente y se disuelven
25 en agua. El arseniato de cobre se añade seguidamente a la
solución, siendo tal la concentración del sistema que el
arseniato se disuelve parcialmente y queda también parcial-
mente en suspensión en la fase sólida.

El arseniato de cobre se añade en cantidades que per-
30 miten que el sistema pueda agitarse y se manipule de un

28 ENF 1969

modo relativamente sencillo. De acuerdo con esto, la concentración de As_2O_5 no debe ser inferior a 33-34% de As_2O_5 , que es el límite inferior del intervalo en el que puede existir el CAC. A concentraciones inferiores, el CAC se hidrata a ácido arsénico, ácido crómico y varios arseniatos básicos de cobre distintos.

Las siguientes cantidades, por ejemplo, pueden utilizarse por tonelada de mezcla de reacción:

CuO	140 kgs
CrO ₃	260 "
As ₂ O ₅	330 "
H ₂ O	270 "
<hr/>	
Total	1000 kgs

La reacción tiene lugar bajo la influencia del calor, y es posible seguir la pista de la conversión por fases desde $CuHASO_4 \cdot H_2O$ hasta CAC directamente, por el cambio de color del sistema hasta el rojo amarillento y brillante CAC. La Figura 2 muestra la velocidad de reacción en función de la temperatura para diferentes concentraciones (dadas como % de As_2O_5 en el sistema). La velocidad aumenta notablemente con la temperatura creciente. La temperatura de reacción debe exceder generalmente de 50°C.

Una vez terminada la reacción, el CAC se separa por filtración, y se lava. El rendimiento de CAC en la reacción es aproximadamente de un 30% del peso de la mezcla de reacción. Las aguas madres y las aguas de lavado se recirculan para nuevas etapas de producción. En procedimientos de producción continua, las aguas madres se regeneran después de cada

28 FNE



operación de filtración de una solución de reacción por
adición de ácido arsénico, ácido crómico y un compuesto de
cobre adecuado, tal como carbonato, óxido o hidróxido. La
solución de reacción puede considerarse como una solución
5 saturada de CAC en ácido arsénico y ácido crómico, y pue-
de, por ejemplo, tener la siguiente composición:

As ₂ O ₅	34%
CrO ₃	26%
CuO	8%
10 H ₂ O	32%

Una vez cristalizado, el CuHAsO₄ · H₂O se añade a la
solución y se suspende en ella; después de lo cual la so-
lución se convierte en fase sólida en CAC, como se ha des-
15 crito previamente. La cantidad de arseniato de cobre in-
troducida en el sistema es, en cierta extensión, dependien-
te del equipo técnico utilizado en lo que se refiere a vis-
cosidad, filtración, agitación, etc.

Como se ha mencionado previamente, la formación de
20 CAC es sensible a las impurezas, de las cuales son impu-
rezas particularmente destructoras Cr(III), Mn, Fe y los
álcalis, las cuales no deben estar presentes en el sistema
en cantidades que excedan de 0,05%. El CAC puede purifi-
carse por lavado en los filtros y secarse sin dificultad.
25 Es un producto estable, en forma de un polvo rojo amarillen-
to resistente.

El factor de solubilidad del CAC en el agua a la tem-
peratura ambiente es aproximadamente de 1,4 gramos por
1000 ml. de H₂O.

30 El CAC es mucho más soluble a valores inferiores de

25.1.69.

28 ENF



pH, y por tanto, cuando se desea producir soluciones más concentradas pueden añadirse ácidos arsénicos o ácidos crómicos o mezclas de los mismos a fin de aumentar la solubilidad de dichos compuestos. Naturalmente, pueden utilizarse otros ácidos tales como ácido sulfúrico o ácido nítrico, aunque en tales casos se añaden también a la solución iones extraños que pueden ser perjudiciales para el producto final.

La Figura 3 muestra la solubilidad de CAC en un sistema de ácido crómico y/o ácido arsénico. Son posibles soluciones estables de CAC en el área comprendida por debajo de la curva, en la cual la concentración total de As_2O_5 es $\geq 1\%$, que es una concentración utilizada con frecuencia en ciertas aplicaciones. Los ejes del gráfico denotan porcentajes en peso de los respectivos elementos Cu-Cr-As. Cuando se emplea únicamente CAC no es posible obtener en una solución acuosa concentraciones mayores de 0,5% aproximadamente de As_2O_5 , haciendo así que el compuesto sea prácticamente insoluble, como se deduce claramente del gráfico.

La Figura 3 muestra también la composición del CAC en mezcla con cantidades variables de arsénico ($CAC + n \cdot As_2O_5$) y de CAC en mezcla con ácido crómico ($CAC + n \cdot CrO_3$). Las posiciones en las que dichas líneas tocan por primera vez a la curva de solubilidad, corresponden a la composición total de $CAC + n \cdot As_2O_5$, la cual cuando se disuelve en agua da una solución que tiene una concentración de 1% de As_2O_5 . El valor de n es aproximadamente 1,5 y aproximadamente 8,0 para As_2O_5 y CrO_3 , respectivamente. El gráfico muestra también que un mol de

CAC puede disolverse con una mezcla de un mol de As_2O_5 y un mol de CrO_3 para una concentración superior a 1% de As_2O_5 . Por otra parte, no se obtiene una concentración de 1% de As_2O_5 con un mol de CAC por mol de As_2O_5 ó CrO_3 .

5 Los usos prácticos a los que puede destinarse el compuesto CAC son muy extensos. En la práctica, se utilizan combinaciones de cromo hexavalente, cobre y arsénico pentavalente para el tratamiento de metales en procedimientos de decapado y de patinación o en procedimientos de recubrimiento anti-herrumbre con empleo de arseniatos metálicos. Estos compuestos se utilizan también para la conservación de materiales orgánicos tales como la madera, productos plásticos o productos de celulosa, y como ingredientes en herbicidas e insecticidas. La aparición del CAC, que combina estos elementos en un producto sólido en polvo, ha representado una preparación práctica que es fácil de manipular y de almacenar y que es insensible a las condiciones de almacenamiento.

15 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Suecia, el día 29 de Diciembre de 1.967, bajo el Nº 18073/1967, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 - 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:
30 1.- Un procedimiento para la preparación de un nuevo



compuesto químico de cobre, cromo, arsénico, hidrógeno y oxígeno, que puede utilizarse como agente conservador para materiales orgánicos y para el tratamiento superficial de metales, que tiene la fórmula

5 $3\text{CuO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($\text{As}_2\text{Cr}_2\text{Cu}_3\text{H}_{12}\text{O}_{20}$), forma cristales triclinicos de color amarillo a rojo amarillento que tienen una densidad de 3,2, y del que se obtienen los siguientes datos de difracción de rayos X con un difractómetro empleando radiación $\text{CuK } \alpha$: para las intensidades de radiación: 20; 10; 12; 18; 40; 18; 10; 15; 11; 20; 35; 10 28; 18; 25 y 10 se obtienen las distancias interatómicas respectivamente: 6,49; 5,6; 5,17; 5,07; 4,60; 4,22; 3,87; 3,80; 3,58; 3,09; 3,07; 2,90; 2,88; 2,83; y 2,79 medidas en Angstroms, a partir de los cuales pueden determinarse 15 los siguientes datos del cristal:

$a = 10,2 \text{ \AA}$; $b = 13,0 \text{ \AA}$; $c = 11,4 \text{ \AA}$; $V = 1310 \text{ \AA}^3$;
 $\alpha = 91,5^\circ$; $\beta = 65,3^\circ$ y $\gamma = 85,3^\circ$, caracterizado por el hecho de que se añade un compuesto de cobre a una solución concentrada de ácido crómico y ácido arsénico, no excediendo el contenido de Cr(III), Mn y Fe de 20 0,05% y excediendo el contenido de As_2O_5 del 33% en peso durante la reacción basado en el contenido de óxidos, después de lo cual se separa y se lava el precipitado resultante.

25 2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la temperatura se mantiene más alta de 50°C durante la reacción.

30 3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el compuesto de cobre se añade en forma de un arseniato, un cromato, un

28 FNE



hidróxido, un óxido o un carbonato, siendo preferido el arseniato.

5 4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que el compuesto de cobre contiene el diarseniato de cobre en forma cristalina, $CuHAsO_4 \cdot H_2O$.

5.- Un procedimiento para la preparación de un nuevo compuesto químico de cobre, cromo, arsénico, hidrógeno y oxígeno.

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

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

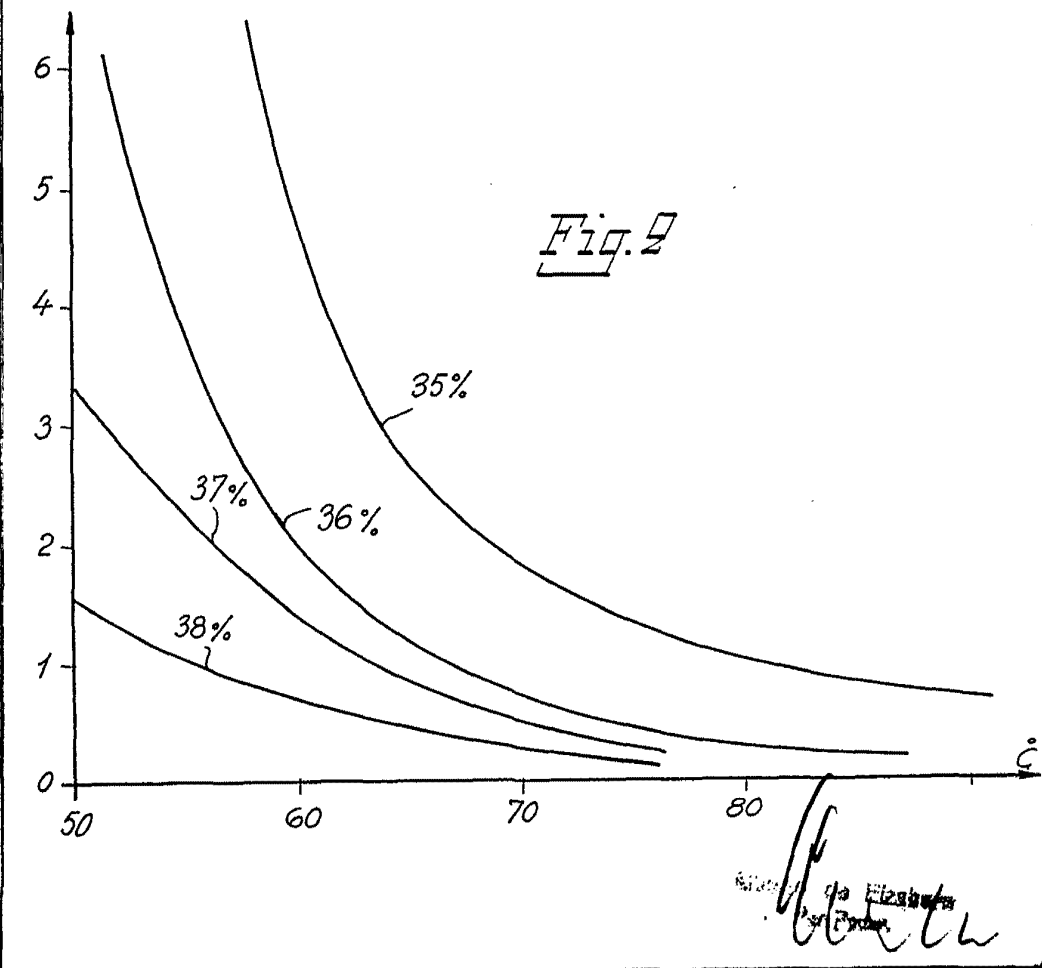
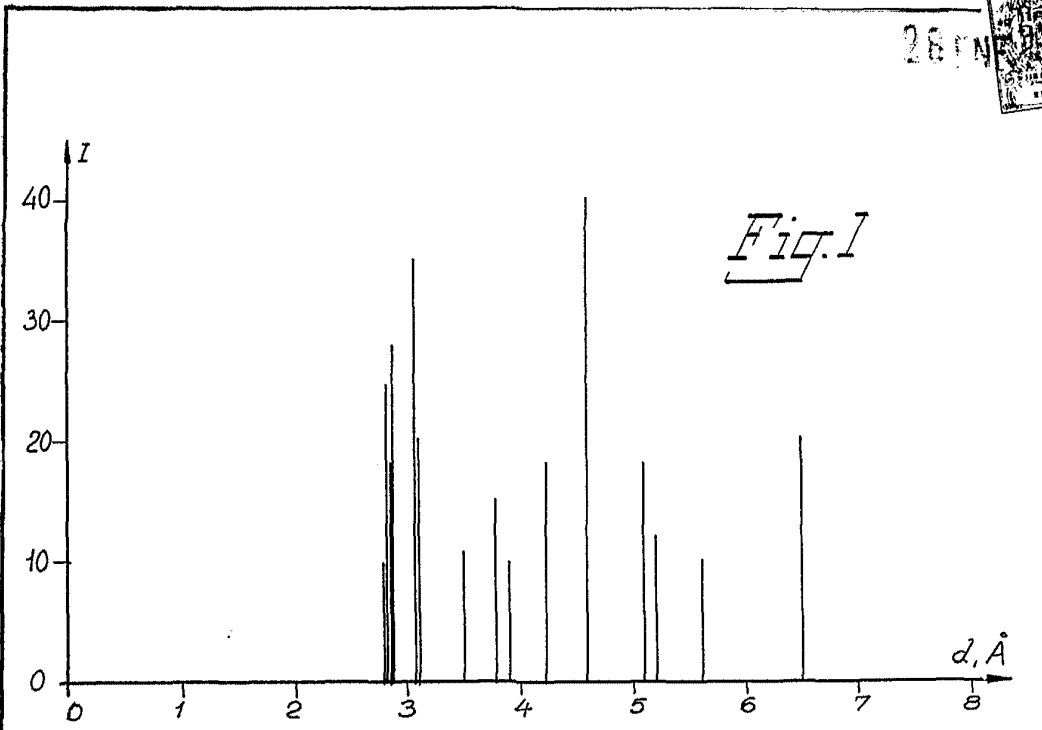
28 FNE 1969

P.A.

Alberto de Elzuru
Por Poder

25.1.69.
A.F.A.

287





27

Fig. 3

