



P.- 47.220

PL/EL
(0131 CY)

389332

389332

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>601</u>
SUBCLASE <u>G</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER

entidad / ~~de nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt/Main, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES ACUOSAS PURAS DE HEXACIANOFERRATO-(III) POTASICO"

(Clase Internacional 01g)



389332

5 Es sabido preparar soluciones de hexacianoferrato-(III) potásico por oxidación electrolítica de soluciones de hexacianoferrato-(II) potásico o por oxidación con agentes oxidantes conocidos tales como cloro, cloruro cálcico, dióxido de plomo, pentóxido de bismuto, plumbato de calcio o persulfato de calcio (Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, volumen 5, 1954, página 657). Además, el hexacianoferrato-(III) potásico se obtiene por oxidación con aire bajo presión (patente alemana 502.883).

10 Es común para todos estos procedimientos el hecho de que se pierde como subproducto una parte de los iones potásicos empleados. Además, la solución de reacción se hace alcalina si no se neutraliza el hidróxido potásico resultante mediante adición de ácidos con iones extraños. De este modo se evita solamente la reacción de retorno para formar hexacianoferrato-(II) potásico.

15 Se ha encontrado ahora que se pueden preparar soluciones acuosas puras de hexacianoferrato-(III) potásico utilizando toda la cantidad presente de iones potásicos en medio neutro, si se hacen reaccionar soluciones acuosas de hexacianoferrato-(II) potásico con un agente oxidante cuyo potencial de oxidación es mayor de +0,46 voltios, y en presencia de ácidos que contienen la agrupación $\sqrt{\text{Fe}(\text{CN})_6}$.

25 En calidad de agente oxidante entran en consideración permanganatos solubles en agua, manganatos, dicromatos, sales de cerio tetravalente, bromatos, así -- como dióxido de plomo, gases nitrosos, oxígeno, peróxido de hidrógeno. También se puede utilizar la oxidación electrolítica.

30



389332

5 Son especialmente apropiados agentes oxidantes en los cuales después de la reacción sólo está presente - agua como subproducto, tales como oxígeno y peróxido de - hidrógeno. También se prefiere la oxidación electrolíti - ca. En el último caso, por la presencia de los ácidos que se han de utilizar conjuntamente de acuerdo con el inven - to también está presente únicamente agua como subproduc - to. Es muy especialmente apropiado el peróxido de hidróge - no.

10 Los participantes en la reacción, es decir el - hexacianoferrato-(II) potásico, la sustancia que cede oxí - geno y el ácido, son empleados en cantidades equivalen - tes. Lo mismo ocurre con la oxidación anódica.

15 El peróxido de hidrógeno puede ser empleado en forma de solución acuosa en las concentraciones conoci - das, preferiblemente como solución al 10-50%.

El hexacianoferrato-(II) potásico está presen - te en general en forma de solución acuosa al 10 - 45% en peso.

20 En calidad de ácidos que contienen una agrupa - ción $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ entran en consideración ácido hexaciano - ferro-(III)-hídrico y hexacianoferro-(II)-hídrico. Pue - den ser obtenidos de manera conocida por reacción de sus sales de bario con ácido sulfúrico o de sus sales de me - tal alcalino con ácidos minerales tales como ácido clor - hídrico. De acuerdo con otra propuesta más del invento, se puede preparar un ácido hexacianoferro-(II)-hídrico o un ácido hexacianoferro-(III)-hídrico acuosos especial - mente puros por reacción de una solución acuosa de la - sal de metal alcalino correspondiente, sobre todo de la

25

30



389332

5 sal potásica, en presencia de intercambiadores de iones -
ácidos. El ácido así obtenido está libre de sales y libre
de ácidos con iones extraños. En calidad de intercambiado-
res de iones entran en consideración intercambiadores de
cationes fuertemente ácidos, tales como por ejemplo resi-
nas de estireno sulfonadas.

10 Si en la preparación continua de hexacianoferra-
to-(III) potásico se utiliza una solución de hexacianofe-
rrato-(II) potásico, que se había obtenido por reacción
de su sal potásica en presencia de intercambiadores de -
iones, no aparece durante todo el proceso cíclico, que -
también abarca la recuperación del producto de partida -
hexacianoferrato-(II) potásico, ninguna pérdida de iones
15 potásicos, dado que éstos son recuperados a partir del -
intercambiador de iones mediante lavado con ácido, y son
conducidos de nuevo a la etapa de preparación del hexa -
cianoferrato-(II) potásico.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento se
lleva a cabo de manera conocida en recipientes mezclado-
res, en los cuales se procura un suficiente mezclado a -
fondo mediante incorporación de agitadores de paletas --
propulsoras, turbinas o discos, así como en mezcladores
de circulación.

25 Si se emplean agentes oxidantes que aparte de
agua no proporcionan ningún subproducto, a partir de las
soluciones puras resultantes se puede recuperar en forma
de sal sólida hexacianoferrato-(III) potásico de manera
sencilla por cristalización directa o mediante secado -
por pulverización. En los otros casos las soluciones de-
ben ser tratadas según métodos costosos.
30



El progreso técnico del procedimiento de acuerdo con el invento consiste por un lado en el hecho de que la oxidación del hexacianoferrato-(II) potásico transcurre en medio neutro o débilmente ácido y de este modo se evita una reacción de retorno por iones hidroxilo resultantes en la solución de reacción. Además, por la presencia del ácido con los mismos iones, se hacen reaccionar en el producto final de modo cuantitativo los iones potásicos introducidos y no se pierde -tal como ocurría hasta ahora- en una parte como subproducto. Además, por parte de los ácidos no se incorpora en la mezcla de reacción ningún ión extraño, que posteriormente podría perturbar durante el tratamiento.

El invento se explica con más detalle con ayuda de los ejemplos.

Ejemplo 1.- 2,3 m³ de una solución acuosa de hexacianoferrato-(II) potásico con un contenido de 210 g de $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ /litro son mezclados en un recipiente con agitador con 0,76 m³ de una solución acuosa de $H_4 [Fe(CN)_6]$ con un contenido de 110 g de $H_4 [Fe(CN)_6]$ /litro, La mezcla es calentada a 60°C y en el espacio de 10 minutos es oxidada con 258 litros de una solución acuosa de H₂O₂ al 10%. Por toda la duración de la oxidación la temperatura de la reacción sube hasta 76°C.

Resultan 3,3 m³ de una solución acuosa de hexacianoferrato-(III) potásico con un contenido de aproximadamente 150 g de $K_3 [Fe(CN)_6]$ /litro.

Ejemplo 2.- 837 cm³ de una solución acuosa de $H_4 [Fe(CN)_6]$ con un contenido de 0,6 moles/litro son dispuestos previamente en un matraz de 4 litros y son



389332

mezclados con 634 g de $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ en forma cristalina. Esta mezcla es calentada a $60^{\circ}C$; de este modo resulta una solución transparente. En el espacio de 10 minutos se incorporan 111 g de perhidrol (aproximadamente al 32% en peso de H_2O_2), diluidos con agua hasta 500 cm^3 . La temperatura de reacción sube de este modo a aproximadamente $80^{\circ}C$.

Se obtiene una solución de $K_3 [Fe(CN)_6]$ con un contenido de 345 g de $K_3 [Fe(CN)_6]$ por litro. Los rendimientos son cuantitativos.

Ejemplo 3.- Soluciones acuosas de $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ y $H_4 [Fe(CN)_6]$ son mezclados en la proporción citada en el Ejemplo 1. Esta mezcla es incorporada en un reactor simultáneamente con las cantidades necesarias para la oxidación de una solución acuosa de H_2O_2 . La temperatura del reactor es mantenida en $60^{\circ}C$. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción en el reactor asciende en promedio a 10 minutos. Por retirada continua de solución terminada de $K_3 [Fe(CN)_6]$ desde el reactor se mantiene constante el volumen de reacción.

Ejemplo 4.- Un intercambiador de cationes usual en el comercio es transformado de manera conocida en la forma H^+ y a continuación es lavado hasta quedar libre de electrolito.

565 cm^3 de la resina intercambiadora transformada en la forma H^+ son cargados junto con una solución de $K_4 [Fe(CN)_6]$ con un contenido de $K_4 [Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ de 212 g/litro con una velocidad de paso de 1 litro de solución por hora.

Se obtiene 1 litro de solución acuosa de H_4 -



389332

5 $\text{[Fe(CN)}_6\text{]}$ con un contenido de 105 g de $\text{H}_4 \text{[Fe(CN)}_6\text{]}$ por litro de solución.

Esta solución puede ser empleada como producto de partida para la preparación de otros cianuros complejos.

10 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 9 de Abril de 1970, bajo el nº P 20 16 848.3-41, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15 REIVINDICACIONES

20 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:

25 1.- Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas puras de hexacianoferrato-(III) potásico por oxidación de soluciones de hexacianoferrato-(II) potásico, caracterizado porque se hacen reaccionar soluciones acuosas de hexacianoferrato-(II) potásico con ácidos que contienen la agrupación $\text{[Fe(CN)}_6\text{]}$, y con un agente oxidante, cuyo potencial de oxidación es mayor de + 0,46 voltios.

30 2.- Procedimiento según la reivindicación 1,



389332

caracterizado porque la oxidación se lleva a cabo mediante oxígeno, aire, peróxido de hidrógeno o por oxidación -electrolítica.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se emplea peróxido de hidrógeno en solución acuosa al 10-50% (en peso).

10 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el ácido ferrocianhídrico es preparado por reacción de sus sales solubles en agua en presencia de intercambiadores de iones ácidos.

5.- Procedimiento para la preparación de soluciones acuosas puras de hexacianoferrato-(III) potásico.

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

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

Madrid,

18 MAR 1971

P.A.

20

Alberto de Blasquez
Por Poderes

25

30

13-3-71
ATA.