

432505

13 DIC. 1974

P.- 59.046

PL/E1
3214 CY

MEMORIA

DESCRIPCIÓN

Cl. 2:

C09C

para solicitar 1er CERTIFICADO DE ADICION

A nombre de DEUTSCHE GOLD-UND SILBER-SCHNEIDANSTALT
VORMALS ROESSLER

entidad alemana

establecida en Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main),
República Federal Alemana

por: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal No. 421.512, solicitada el día 15 de
Diciembre de 1973, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA
PREPARACION DE AZUL DE PRUSIA"
(Clase Internacional C09c)

5-12-74

- 1 -

En la solicitud de patente española
Nº 421.512 se había propuesto ya preparar azul de
Prusia o azul de Berlín de color intenso, con un
tono bronceado, por reacción de ferrocianuro de cal
5 cio o de sodio con una sal de hierro divalente, a
valores de pH inferiores a 7, transformación de la
sal ácida de hierro formada del ácido ferrocianhídri
co en blanco de Berlín, con sales orgánicas o inorgá
nicas de potasio a valores de pH desde < 1 a 6, y
10 oxidación del blanco de Berlín a azul de Berlín.

Por este procedimiento, el blanco de Ber
lín era preparado en varias etapas de precipitación.

Como perfeccionamiento del procedimien
to, se ha encontrado ahora que la formación del blan
co de Berlín puede llevarse a cabo en una sola etapa
15 de precipitación, si las tres sustancias reaccionan
tes, ferrocianuro de calcio o de sodio, sal de hierro
divalente y sal de potasio, están presentes simultánea
mente en el recipiente de reacción, y primeramente se
20 hacen reaccionar a temperaturas de aproximadamente 20°C
a 60°C para obtener blanco de Berlín, pudiéndose acele
rar la reacción eventualmente por una elevación de la
temperatura hasta la temperatura de ebullición.

De preferencia todas las sustancias reac
25 cionantes se introducen simultáneamente, pero en dispo-

sitivos de aportación separados, en el recipiente de reacción. En tal caso es ventajoso que en el recipiente de reacción se disponga previamente una cantidad suficiente de agua, de forma que la suspensión formada inmediatamente después de la introducción de las sustancias reaccionantes pueda ser agitada. No obstante, la cantidad de agua dispuesta previamente no debe sobrepasar un 10% en peso de la suspensión formada.

10 También es adecuado disponer previamente la solución de sal de potasio, la solución de sal ferrosa o una mezcla de ambas. También en este caso se produce la formación de blanco de Berlín inmediatamente después de la introducción de las demás sustancias reaccionantes.

15 La precipitación se lleva a cabo de preferencia a 30 a 50°C, en especial se obtienen buenos resultados a 40°C. Para llevar rápidamente a término la formación de blanco de Berlín, es recomendable - como ya se ha indicado - una elevación de la temperatura hasta la temperatura de ebullición, a continuación de la reacción. Esta elevación puede conseguirse de preferencia por empleo de vapor en forma directa o cerrada.

25 Preferentemente se agita por toda la

duración de la formación del blanco de Berlín.

5 Las sustancias reaccionantes pueden ser ciertamente empleadas en cantidades estequiométricas, como en la solicitud principal, pero se pueden mantener constantes, como en la solicitud principal, excesos más uniformes de iones ferrocianuro y/o de iones hierro divalente. En general, estos excesos son de 1 a 10 % en moles.

10 De preferencia, por toda la duración de la formación del blanco de Berlín, hay un exceso de sal ferrosa, a saber, por ejemplo, por disposición previa de sólo una pequeña parte, de aproximadamente 2 a 6 % en moles. En estas cargas dispuestas previamente se introducen después simultáneamente las cantidades estequiométricas de las tres sustancias reaccionantes. Las sustancias reaccionantes se emplean en iguales formas y en las mismas concentraciones que en la solicitud principal.

15 El valor del pH durante toda la reacción para formar blanco de Berlín corresponde a los datos para formar blanco de Berlín corresponde a los datos de la solicitud principal y no debe sobrepasar el valor de 6. Se prefieren valores de pH de alrededor de 1. Si se emplean sustancias con reacción alcalina para la regulación del valor del pH, se han de preferir el hidróxido de potasio o el carbonato de potasio.

20

25

El tratamiento del blanco de Berlín obtenido tiene lugar de acuerdo con la solicitud principal, así como la oxidación del blanco de Berlín a azul de Berlín.

5 Sin embargo, del mejor de los modos, las sales extrañas se eliminan sólo después de la oxidación del blanco de Berlín, de preferencia por decantación del azul de Berlín en presencia de un agente de floculación, sobre todo un agente de floculación no ionógeno o débilmente ionógeno.

10 El avance técnico estriba en la realización simplificada del procedimiento de la solicitud principal. Así, por empleo de uno u otro exceso o también de ambos excesos de iones ferrocianuro y ferroso por toda la duración de la preparación del blanco de Berlín, se ofrece la posibilidad de una precipitación más homogénea.

15 Asimismo es más fácil mantener constante el valor del pH en la única etapa de precipitación que en 2 etapas con precipitados voluminosos.

20 La invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos:

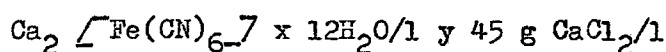
Ejemplo 1

25 En la preparación de azul de Berlín en una sola etapa

de precipitación se emplearon las siguientes soluciones:

1. Una solución de cloruro de hierro divalente con un contenido de 195 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ /l

2. Una solución de ferrocianuro de calcio con un contenido de 205 g de



3. Una solución de cloruro de potasio con un contenido de 220 g de KCl /l

4. Lejía de potasa al 22 % en peso, para la regulación del valor de pH.

5. Ácido clorhídrico al 10 % en peso, para la regulación del valor de pH.

Como recipiente de reacción sirvió un vaso de vidrio de boca ancha de 5 litros, que estaba dotado de un agitador, un electrodo de pH y embudos de decantación, para los componentes de la reacción.

Primeramente, a 200 ml de agua se incorporó una cantidad de solución de cloruro de hierro divalente, tal que 25 ml de la carga previa tuvieran un consumo de 5 ml de solución de permanganato de potasio N/10. Después, por adición de ácido clorhídrico al 10 % en peso, se reguló el valor del pH a 1. En esta carga previa se introdujeron simultáneamente los componentes de reacción, ferrocianuro de calcio, cloruro de hierro divalente,

te y cloruro de potasio, en un intervalo de media hora. Las concentraciones se regularon de forma tal que para 2 litros de solución de ferrocianuro de calcio se consumía 1 litro de solución de cloruro de hierro divalente. Durante todo el tiempo de reacción, de 30 minutos, se añadieron gota a gota y uniformemente 550 ml de solución de cloruro de potasio.

El valor del pH se mantuvo en 1 por adición de ácido clorhídrico. Después de terminada la precipitación, el valor del pH se ajustó a 4 con lejía de potasa. Después, con agitación, se calentó hasta el punto de ebullición y se hirvió después durante 1,5 horas. El precipitado de blanco de Berlín separado se enfrió a 60°C y se oxidó a azul de Berlín en forma conocida, por adición de ácido clorhídrico y clorato de potasio. El azul se lavó por decantación hasta que estuviera libre de sales y, después de separación por filtración, se secó a 60°C.

20 Ejemplo 2

Se trabajó como se ha descrito en el ejemplo 1. El valor del pH durante la precipitación se mantuvo en 5. Como en el ejemplo 1 se obtuvo un azul de Berlín de color intenso.

25

Ejemplo 3

5 Según la forma descrita en el ejemplo 1 se sometieron a tratamiento, en lugar de cloruro de hierro divalente puro, los llamados ácidos residuales (procedentes de instalaciones de decapado) con un contenido de 202 g de $\text{FeCl}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$. También en este caso se obtuvo un azul de Berlín de buena calidad.

Ejemplo 4

10 Los productos de partida y la receta general de trabajo fueron los mismos que en el ejemplo 1. Se cambió el momento de la adición de KCl, añadiendo el cloruro de potasio a la carga dispuesta previamente. También de esta forma se obtuvo un producto de color intenso.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 10 de Diciembre de 1973, bajo el número P 23 61 354.9-41, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de la Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que

se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de ler. Certificado de Adición en España, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal Nº 421.512, solicitada el día 15 de Diciembre de 1973, por: "Procedimiento para la preparación de azul de Prusia", por reacción de ferrocianuro de calcio o de sodio con una sal de hierro divalente a valores de pH inferiores a 7, transformación
10 de la sal ácida de hierro formada del ácido ferrocianhídrico en blanco de Berlín, con sales orgánicas o inorgánicas de potasio a valores de pH de < 1 a 6, y oxidación del blanco de Berlín a azul de Berlín, caracteriza
15 das porque el ferrocianuro de potasio o de sodio, la sal de hierro divalente y la sal de potasio están presentes simultáneamente en el recipiente de reacción y primeramente se hacen reaccionar a temperaturas de aproximadamente 20°C hasta aproximadamente 60°C con formación de
20 blanco de Berlín, pudiéndose eventualmente llevar a término más rápidamente la reacción por una elevación de la temperatura hasta la temperatura de ebullición.

2ª.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque las temperaturas de reacción están en aproximadamente 40°C.

25 3ª.- Mejoras según las reivindicaciones

1ª y 2ª, caracterizadas porque los ferrocianuros y/o las sales de hierro divalente se emplean con un exceso de 1 a 10 % en moles sobre la cantidad estequiométrica.

5

4ª.- Mejoras según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizadas porque la sal de hierro se dispone previamente en un exceso de 2 a aproximadamente 6 % en moles sobre la cantidad estequiométrica, y las tres sustancias reaccionantes se introducen en cantidades estequiométricas en esta carga previamente dispuesta.

10

5ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 421.512, solicitada el día 15 de Diciembre de 1973, por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZUL DE PRUSIA".

15

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

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

13 DIC. 1974

Madrid,

P.A. Alberto de Eizaburu
Por Poderes

5-12-74

PBG.