

26



432510

P.- 59.113

4203 CY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Cl. C 09C

para solicitar PATENTE DE INVENCION

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

entidad alemana

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

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZUL  
FERROCIANURICO".

(Clase Internacional C09c)

20.12.74

- 1 -

26 DIC 1974

5 Es conocida la preparación de azul ferrocianúrico por precipitación del ferrocianuro ferroso (pasta blanca, blanco de Berlín) a partir de soluciones de sales de ferrocianuro, tales como ferrocianuro de potasio, de sodio o de calcio, y soluciones de sales ferrosas, como sulfato ferroso o cloruro ferroso, envejecimiento de la pasta blanca a temperatura elevada y oxidación de la pasta blanca o ferrocianuro férrico (azul de ferrocianuro, azul de Berlín o de Prusia).

10 En procedimientos conocidos, o bien se dispone previamente en el recipiente de precipitación la solución de sal de hierro divalente, y la pasta blanca se precipita por adición de la solución de ferrocianuro, o a la inversa, se dispone la solución de sal de  
15 ferrocianuro, y la pasta blanca se precipita con solución de sal de hierro divalente. Según el tamaño de partículas primarias deseado, la precipitación tiene lugar a temperaturas diferentes, la mayoría de las veces a  
20 50 - 80°C.

20 Hasta ahora el blanco de Berlín precipitado se liberaba lo más ampliamente posible, por decantación con agua, de las sales de reacción solubles, formadas en la precipitación, que influyen desfavorablemente en la forma de las partículas y en el tamaño de las partículas  
25 en el curso posterior del procedimiento. Por el

26 Dic. 1974



carácter a modo de gel del blanco de Berlín, se necesitaba para ello un grán volumen de la tinas y mucho tiempo. (Kittel, Pigmente, 3ª edición, 1960).

5 Contrariamente a ello se ha encontrado ahora, que se puede obtener un azul de ferrocianuro con partículas muy regulares, casi esféricas y poco aglomeradas, y por ello con propiedades de pigmento claramente mejoradas, si los ferrocianuros, en forma de sus soluciones acuosas, se introducen simultáneamente con la solución  
10 de sal ferrosa en una carga de agua previamente dispuesta, mezclándose de forma óptima durante la precipitación, y después de lo cual, el precipitado formado, la llamada pasta blanca, se envejece en el medio de reacción, directamente en presencia de las sales de reacción a  
15 temperatura más elevada y eventualmente bajo presión, de modo conocido, y se transforma en azul de Berlín, o de Prusia igualmente de modo conocido, por oxidación en medio ácido.

20 Como ferrocianuros se pueden emplear tanto ferrocianuros de metales alcalinos, tales como ferrocianuro de potasio o de sodio, como también ferrocianuro de calcio. Además, se encontró también que mezclas de ferrocianuro de potasio y de sodio son muy apropiadas para la preparación de azul de ferrocianuro, por el procedimiento según la invención. Se prefiere la mezcla  
25

26



de partes iguales de ferrocianuro de sodio y de potasio.

5 Como soluciones de ferrocianuro de calcio se pueden emplear, incluso preferentemente, soluciones que contienen aún, procedente de la preparación, 1 mol de cloruro de calcio por mol de ferrocianuro de calcio.

10 Puesto que con el empleo de la última solución están presentes en la pasta blanca, cantidades considerablemente mayores de sales solubles la posibilidad de poder prescindir de la eliminación de las sales solubles, por el procedimiento según la invención, es de especial ventaja.

15 Como sales ferrosas se emplean sulfato ferroso o cloruro ferroso, de preferencia el último, en forma de las llamadas soluciones de decapado.

Las concentraciones de las soluciones de reacción son, para la sal de ferrocianuro de 100 - 400 g por litro de solución y para la sal ferrosa de 60-400 g por litro de solución.

20 La cantidad de agua, que se dispone previamente, debe ser mayor de 10% en peso de la cantidad de pasta blanca formada. Es favorable que la cantidad de agua dispuesta previamente sea de aproximadamente 20-40% en peso, referido a la cantidad de pasta blanca.

25 Para la regulación del poder tintóreo se emplean, o bien las soluciones de sal de ferrocianuro o



bien las soluciones de hierro divalente en un pequeño exceso sobre las cantidades equivalentes. Así, se pueden emplear 0,5-20 g de ferrocianuro, de preferencia 7 g de ferrocianuro, referido a 1 litro de suspensión de pasta blanca, sobre las cantidades equivalentes, y de la misma manera 0,3 - 3g, de preferencia 0,6 g de ión hierro divalente, por litro de suspensión de pasta blanca.

Como es sabido, un azul de ferrocianuro muy valioso cualitativamente tiene que contener una determinada cantidad de álcali, tal como potasio o amonio, o ciertas cantidades de estos dos metales alcalinos. En el caso del empleo de soluciones de ferrocianuro de potasio, el metal alcalino está contenido en la solución de ferrocianuro.

Si se emplean mezclas de ferrocianuro de potasio y de sodio, se añade una sal alcalina, de preferencia una sal de amonio, en la precipitación o después de la precipitación, pero antes del envejecimiento, para mejorar las propiedades técnicas de tinción de los pigmentos. La cantidad de sal de amonio puede ser disminuída sustancialmente frente a los procedimientos de precipitación conocidos.

En este caso la cantidad principal de amonio, es decir, 80-85% está incorporada en la estructura de



la pasta blanca. Por ello no pueden aparecer problemas de aguas residuales.

5 Las cantidades de iones amonio, referidas a un mol de iónferrocianuro, están entre 1/20 y 1/2 moles, de preferencia entre 1/6 y 1/3 moles. Naturalmente también es posible aumentar la cantidad de iones amonio, pero son preferidas las cantidades mencionadas.

10 En el caso de emplearse ferrocianuro de sodio o ferrocianuro de calcio como materia prima, en la precipitación de la pasta blanca se añaden iones potasio, o iones amonio, o ambos. Pero también es posible añadir estos compuestos alcalinos antes del envejecimiento o durante el mismo.

15 La adición durante la precipitación de la pasta blanca puede realizarse a la solución de sal de hierro divalente.

20 En todo caso, la adición de sal alcalina tiene que ser regulada de forma que, en el caso de emplearse ferrocianuro de calcio, no pueda tener lugar ninguna formación de ferrocianuro de potasio y calcio, difícilmente soluble.

25 Cuando se parte de ferrocianuro de sodio o de ferrocianuro de calcio en lugar de ferrocianuro de potasio, la cantidad de potasio que se añade durante el procedimiento según la invención, es menor que la

26 DIC 1974



cantidad de potasio que está contenida en el ferrocianuro de potasio.

5 Por consiguiente, el procedimiento según la invención ofrece la posibilidad de obtener, también en estos casos, con menos sales potásicas que hasta ahora, un pigmento con propiedades significativamente mejoradas. Así se emplean 1-3 moles de sal de potasio, referido al ferrocianuro de calcio o de sodio.

10 Los valores del pH de las soluciones de reacción son para las soluciones de los ferrocianuros de 3,5 a 13, de preferencia, en el caso del ferrocianuro de calcio, alrededor de 10, y por el contrario, en el caso de los ferrocianuros de sodio y de potasio, así como en el de la sal mixta de ferrocianuro de sodio y  
15 potasio, de aproximadamente 4,5. Los valores del pH de las soluciones de sal de hierro divalente son 0,8 - 6, a saber, de preferencia, en el caso de una precipitación con ferrocianuro de calcio, de aproximadamente 1,0 - 1,5, y en el caso de las precipitaciones con ferrocianuros de metales alcalinos, de aproximadamente  
20 2,5-3.

La temperatura en la precipitación es de 10 - 80°C, de preferencia de 20°C - 25°C.

25 Los valores del pH de las soluciones de ferrocianuro y de sal de hierro divalente tienen que estar



26 Dic. 1974

acomodados unos a otros para que antes, durante y después de la reacción no tenga lugar ninguna precipitación de hidróxido de hierro. Este no es tampoco el caso con los valores preferentes citados del pH.

5                    Por agitación óptima se entiende que los ingredientes de la reacción sean reunidos en la forma deseada y que la intensidad de agitación no sea tan grande que dé lugar a un deterioro del producto precipitado.

10                    A continuación de la precipitación, la pasta blanca (ferrocianuro de hierro divalente y de un metal alcalino) se envejece por calentamiento, y el blanco de Berlín se transforma en azul de Berlín (ferrocianuro de hierro trivalente y de un metal alcalino) por oxidación por ejemplo, con, clorato de sodio o de potasio o peróxido de hidrógeno, en medio ácido, y se transforma posteriormente del modo conocido.

15                    Como "precipitación simultánea" se designa la confluencia de la solución de sal ferrosa y de la solución de ferrocianuro en el agua dispuesta previamente, independientemente de que estas soluciones se empleen sólo en cantidades equivalentes o en el ligero exceso mencionado.

20                    El tiempo de precipitación es el mismo que con los procedimientos conocidos hasta ahora.

25                    Las soluciones de sal de potasio o de amonio a añadir eventualmente además, puede ser añadidas -como se ha descrito anteriormente- después de la precipi-



tación, pero antes del envejecimiento. Sin embargo, puede ser también conveniente añadir la sal de intercambio, es decir el ión potasio o el ión amonio, a la solución de sal ferrosa.

5 El mezclado a fondo tiene lugar de modo conocido en el caso de la preparación del azul de Berlín.

El procedimiento puede ser llevado a cabo tanto de modo continuo como de modo discontinuo.

10 El progreso técnico del procedimiento según la invención consiste en la posibilidad de preparar azules de Berlín cualitativamente especialmente valiosos y esencialmente mejorados frente a los productos comerciales habituales, por un procedimiento simplificado respecto al tamaño de los aparatos y respecto al tiempo necesario.

15 Los pigmentos azules tienen en la mezcla con blanco una tonalidad de color muy pura, son de color muy intenso y muestran, a causa de la estructura secundaria suelta y de la forma regular de las partículas, una dispersabilidad mejorada y menor capacidad de reacción con aglutinantes. A causa de la tonalidad de color pura, estos pigmentos pueden reemplazar en cierta medida a los azules de ftalocianina.

20 El procedimiento se ilustra más detalladamente con ayuda de los siguientes ejemplos.



Ejemplo 1 :

En 2000 cm<sup>3</sup> de agua dispuestos previamente, a una temperatura de 20°C, se introducen simultáneamente por conducciones anulares que están provistas de perforaciones, con agitación, las siguientes soluciones, en un tiempo de precipitación de 1 hora :

3500 cm<sup>3</sup> de solución de hexacianoferrato (divalente) de potasio y sodio,

que contienen 435 g de Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 10 H<sub>2</sub>O

380 g de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O

valor del pH 4,5 (regulado por adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído)

temperatura 20°C

5.000 cm<sup>3</sup> de solución de sulfato ferroso,

que contienen 670 g de FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O

valor del pH 2,5

temperatura 20°C.

Durante toda la precipitación está presente el mismo exceso de sulfato ferroso, a saber 3 g de FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O por litro de ferrocianuro de hierro divalente y de metal alcalino. El exceso de sulfato ferroso se determina por valoración de una muestra del producto filtrado con KMnO<sub>4</sub> N/10.

A continuación, el ferrocianuro de hierro divalente y de metal alcalino se envejece en el autoclave, con adi-



ción de 20 g de sulfato de amonio (como sal o como solución), durante 1,5 horas a 110°C y 0,5 atmósferas manométricas.

5 La oxidación para formar ferrocianuro de hierro trivalente y de metal alcalino (azul de ferrocianuro) se realiza por adición de 860 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (concentración 110 g/l HCl) y 44 g de clorato de sodio, a una temperatura de 65°C.

10 Ejemplo 2 :

En 2000 cm<sup>3</sup> de agua previamente dispuestos, con una temperatura de 20°C, se introducen simultáneamente por conducciones anulares, que están provistas de perforaciones, con agitación, las siguientes soluciones en un tiempo de precipitación de 1 hora :

15 3500 cm<sup>3</sup> de solución de hexacianoferrato (divalente) de potasio,

20 que contienen 760 g de  $K_4\sqrt{Fe(CN)_6} \cdot 3 H_2O$   
valor del pH 4,5 (regulado por adición de  $H_2SO_4$  diluído)  
temperatura 20°C

5000 cm<sup>3</sup> de solución de sulfato ferroso,

25 que contienen 670 g de  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$   
valor del pH 2,5  
temperatura 20°C



20 DIC. 1974

Durante toda la precipitación está presente el mismo exceso de sulfato ferroso, a saber 3 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  por litro de ferrocianuro de hierro divalente y de metal alcalino. El exceso de sulfato ferroso se de  
5 termina por valoración de una muestra del producto fil  
trado con  $\text{KMnO}_4$  N 10.

A continuación el ferrocianuro de hierro divalente y de metal alcalino se envejece en autoclave, con adición de 20 g de sulfato de amonio (como sal o como solución)  
10 durante 1,5 horas a  $110^\circ$  y 0,5 atmósferas manométricas. La oxidación para formar ferrocianuro de hierro triva  
lente y de metal alcalino (azul de ferrocianuro) se rea  
liza por adición de  $860 \text{ cm}^3$  de ácido clorhídrico (con  
centración 110 g/l HCl) y 44 g de clorato de sodio a  
15 una temperatura de  $65^\circ\text{C}$ .

Ejemplo 3 :

En  $2000 \text{ cm}^3$  de agua dispuestos previamente, con una temperatura de  $20^\circ\text{C}$ , se introducen simultáneamente por  
20 conducciones anulares, que están provistas de perforaciones, con agitación, las siguientes soluciones en un tiempo de precipitación de 1 hora:

$5250 \text{ cm}^3$  de solución de hexacianoferrato (divalente) de potasio y sodio

25 que contienen 460 g de  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$



400 g de  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$   
valor del pH 8,0  
temperatura 20°C  
5000 cm<sup>3</sup> de solución de sulfato ferroso,  
5 que contienen 700 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$   
valor del pH 2,5  
temperatura 20°C.

Durante todo el tiempo de precipitación está presente un exceso de iones  $[Fe(CN)_6]^-$ , a saber 7 g de  $K_2Na_2[Fe(CN)_6]$  por litro de ferrocianuro de hierro divalente y de metal alcalino.

A continuación se añaden 1500 cm<sup>3</sup> de solución de sulfato ferroso (concentración 10 g/l de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ; valor del pH 2,5; temperatura 20°C) y con ello se regula un exceso de 3 g de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  por litro de ferrocianuro de hierro divalente y de metal alcalino.

15 El envejecimiento y la oxidación se realizan como en el ejemplo 1.

20 Ejemplo 4 :

En 2000 cm<sup>3</sup> de agua dispuestos previamente, con una temperatura de 20°C, se introducen simultáneamente por conducciones anulares, que están provistas de perforaciones, con agitación, las siguientes soluciones en un tiempo de precipitación de 1 hora :

26 Dic. 1974



3240 cm<sup>3</sup> de solución de hexacianoferrato (divalente)  
de calcio

que contienen 890 g de Ca<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 12

H<sub>2</sub>O + 275 g de Ca Cl<sub>2</sub>

5 valor del pH 10

temperatura 20°C

5000 cm<sup>3</sup> de solución de cloruro ferroso,

que contienen 730 g de FeCl<sub>2</sub> . 4 H<sub>2</sub>O

valor del pH 1,5

10 temperatura 20°C

Durante toda la precipitación está presente el mismo  
exceso de cloruro ferroso, a saber 2,5 g de FeCl<sub>2</sub> .

4H<sub>2</sub>O por litro de ferrocianuro ferroso. El exceso de clo-  
ruro ferroso se determina por valoración de una muestra  
15 del producto filtrado con KMnO<sub>4</sub> N/10.

A continuación, el ferrocianuro ferroso se envejece du-  
rante 1 hora a 96°C con adición de 390 g de KCl (como  
sal o como solución), y con ello se transforma en ferro-  
cianuro de hierro divalente y de metal alcalino.

20 La oxidación para formar ferrocianuro de hierro triva-  
lente y metal alcalino (azul de ferrocianuro) se reali-  
za por adición de 1140 cm<sup>3</sup> de ácido clorhídrico (concen-  
tración 110 g/l) y 70 g de NaClO<sub>3</sub> a una temperatura de  
65°C.

25

20.12.74

20.12.1974

Ejemplo 5 :

En 2000 cm<sup>3</sup> de agua dispuestos previamente, con una temperatura de 20°C, se introducen simultáneamente por conducciones anulares, que están provistas de perforaciones, con agitación, las siguientes soluciones en un tiempo de precipitación de 1 hora:

3240 cm<sup>3</sup> de solución de hexacianoferrato (divalente) de calcio

que contienen 890 g de Ca<sub>2</sub> [Fe(CN)<sub>6</sub>]. 12 H<sub>2</sub>O

valor del pH 10

temperatura 20°C

2800 cm<sup>3</sup> de solución de cloruro ferroso-cloruro de potasio

que contienen 420 g de FeCl<sub>2</sub> . 4 H<sub>2</sub>O

390 g de KCl

valor del pH 1,2

temperatura 20°C

Durante toda la precipitación está presente el mismo exceso de cloruro ferroso, a saber 2,5 g/l de FeCl<sub>2</sub>. 4H<sub>2</sub>O por litro de pasta blanca. El exceso de cloruro ferroso se determina por valoración de una muestra del producto filtrado con KMnO<sub>4</sub> N/10.

El tratamiento posterior de la pasta blanca, el envejecimiento y la oxidación para formar azul de Berlín, se realizan como en el ejemplo 2.



Ejemplo 6 :

Como en el ejemplo 5, con envejecimiento bajo presión de 0,5 atmósferas manométricas, a 110°C.

5

Ejemplo 7 :

Como en el ejemplo 5, con adición de 260 g de KCl en lugar de 390 g de KCl a la solución de precipitación de  $\text{FeCl}_2$ .

10

Los pigmentos obtenidos según los ejemplos, después de la filtración, del secado y de la molienda para formar polvos de pigmento, se ensayaron según los métodos indicados. Como comparación sirvieron pigmentos azules, que en cada caso son preparados a partir de las mismas soluciones de ferrocianuro, pero según procedimientos conocidos de precipitación, es decir, no por precipitación simultánea.

15

Métodos de ensayo :

20

1º Poder tintóreo en la mezcla con blanco :

Ensayo según la norma DIN 53 204	Intensidad de color relativa
Pigmento según el ejemplo 1 :	105 %
Pigmento según el ejemplo 2 :	105 %
Pigmento según el ejemplo 3 :	105 %

25



26 DIC. 1974

Pigmento según el ejemplo 4 : 120 %  
Pigmento según el ejemplo 6 : 125 %  
Pigmentos de comparación según un procedimiento conocido de precipitación :

5 Intensidad de color relativa 100%.

2) Dispersabilidad :

Ensayo según la norma DIN 53 239

10 Pigmento según el ejemplo 1 : 500 revoluciones }  
Pigmento según el ejemplo 2 : 500 revoluciones } Para una granulometría inferior a  
Pigmento según el ejemplo 3 : 500 revoluciones } 5  $\mu$

15 Pigmentos de comparación con respecto a los ejemplos 1 -3 según los procedimientos conocidos de precipitación :

1000 - 1200 revoluciones; granulometría inferior a 5  $\mu$  .

20 Pigmento según el ejemplo 4; 200 revoluciones; granulometría inferior a 5  $\mu$

Pigmento según el ejemplo 5; 400 revoluciones; granulometría inferior a 5  $\mu$

Pigmento según el ejemplo 6; 400 revoluciones; granulometría inferior a 5  $\mu$

25 Pigmentos de comparación con respecto a los ejemplos 4-6 según los procedimientos de precipitación conocidos :

26 DIO



1200 revoluciones; granulometría de aproximadamente  
10  $\mu$  , es decir no se alcanza la finura de 5  $\mu$  .

3) Comportamiento de reacción :

5 25 g de azul molido se empastan con resina alcídica con  
aceite de linaza/aceite de linaza para barniz 1:1, de mo-  
do que la pasta se pueda dispersar bien en la mezcladora  
de tres rodillos. La distribución se comprueba con el Grin  
dómetro (medidor de trituration). A continuación se incor-  
10 pora homogéneamente con agitación además la cantidad de la  
mezcla antes mencionada, necesaria para que la pasta de en  
sayo tenga la composición siguiente :

25 partes de azul

75 partes de resina alcídica con aceite de linaza/acei  
te de linaza para barniz 1:1

15

100

La viscosidad de la pasta se mide poco después de la tri-  
turación, con el reoviscosímetro según Höppler a 20°C (con  
termostato). La segunda medición se realiza, después de un  
20 almacenamiento durante 24 horas, a 50°C en una estufa. La  
magnitud de la capacidad de reacción se expresa por el au-  
mento más o menos fuerte de la viscosidad.

Pigmento según el ejemplo 3 :

Aumento de la viscosidad después de 24 horas, referido a  
la primera medición : = 25 %.

25

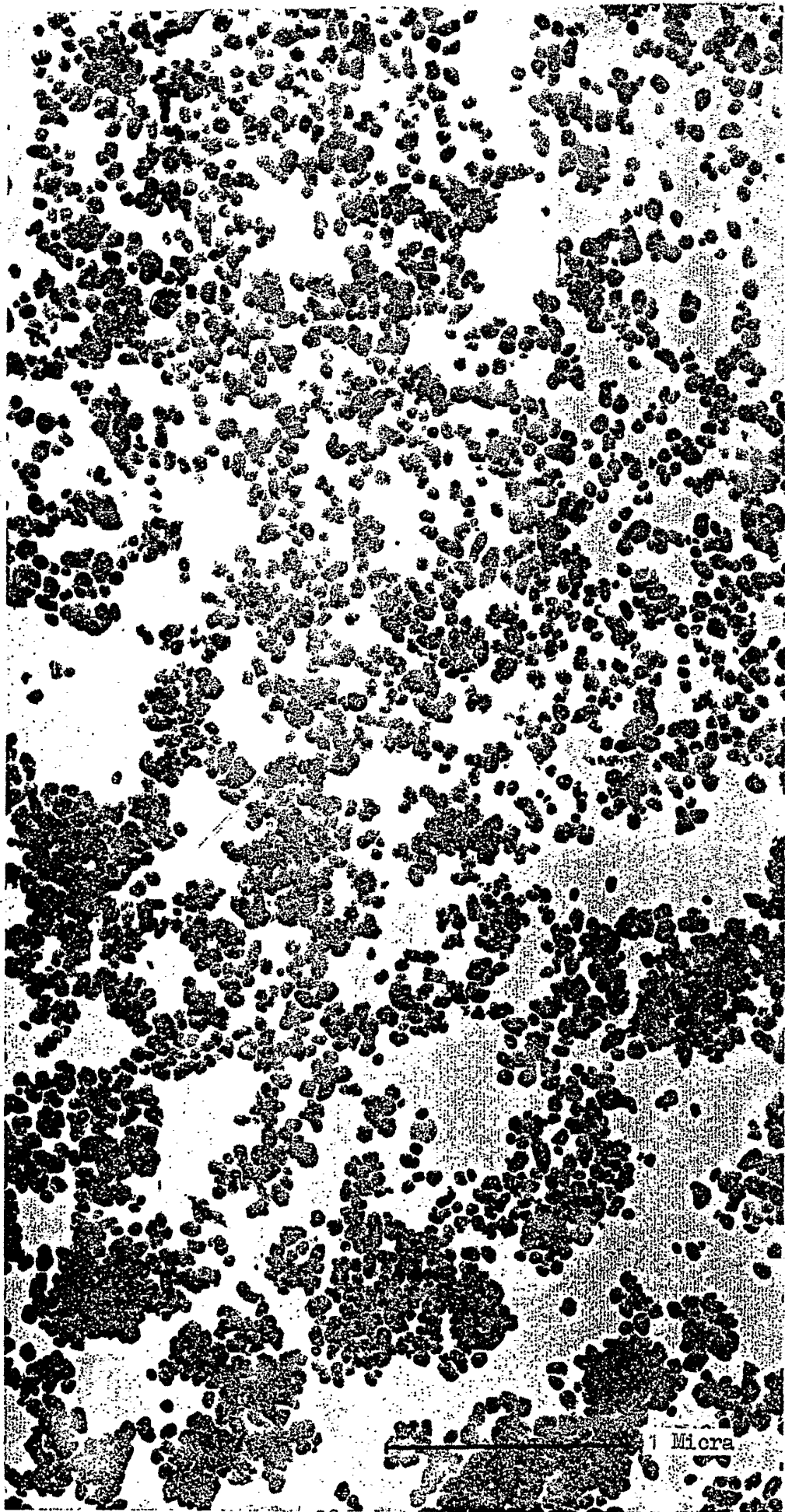
Muestra de comparación según un procedimiento conocido de



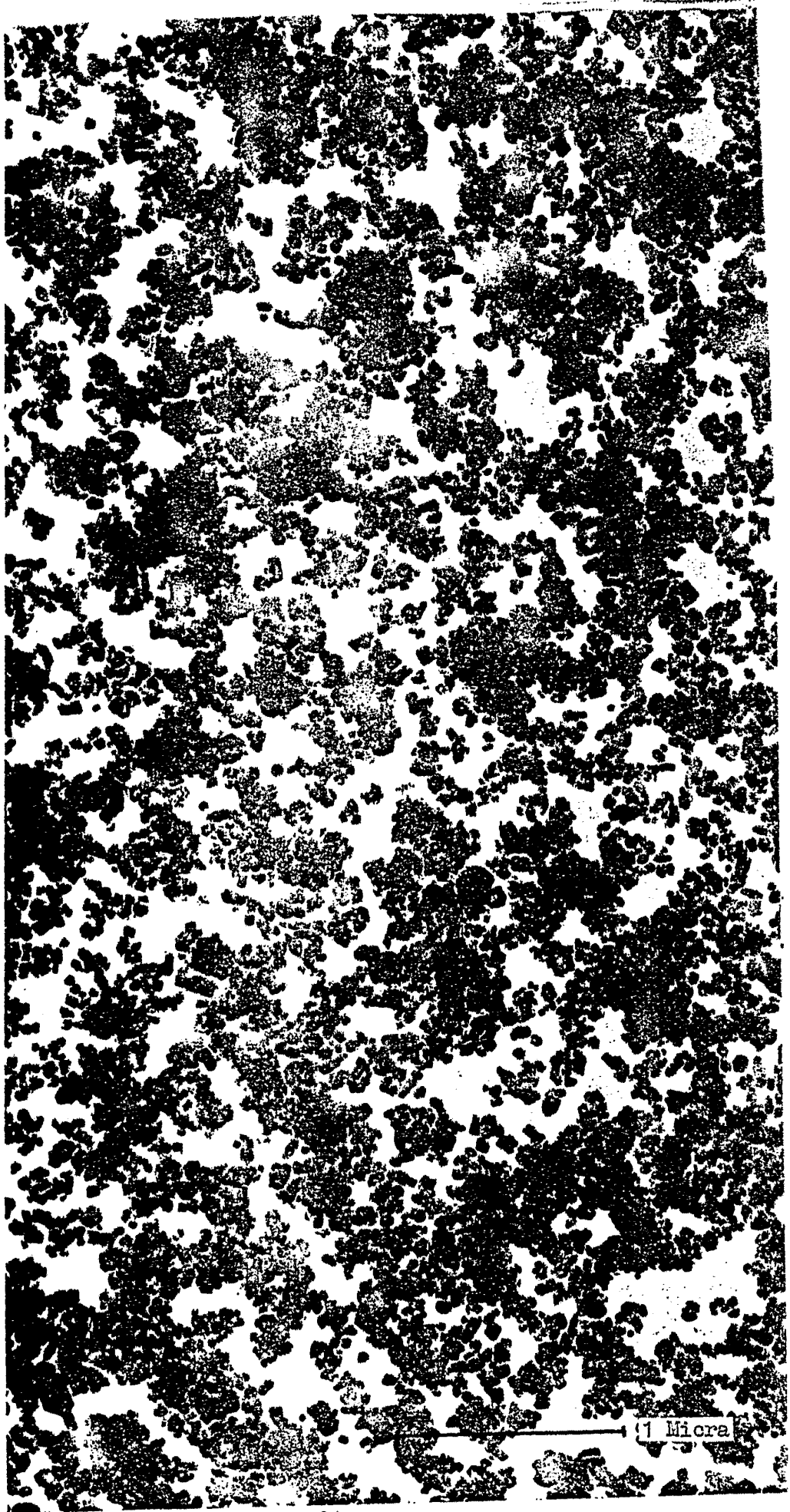
precipitación :

Aumento de la viscosidad después de 24 horas, referido a la primera medición = 50 %.

4) El pigmento obtenido según el ejemplo 3 se investigó además por microscopio electrónico y con ello se hicieron visibles las partículas primarias casi esféricas y la estructura secundaria suelta, en comparación con un pigmento que había sido preparado por un procedimiento conocido de precipitación, (véanse las reproducciones siguientes, la primera de las cuales representa el azul obtenido según el ejemplo 3).



1 Micron



20 D.I.E. 1974

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 8 de Noviembre de 1974, bajo el número P 24 53 014.1, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para la preparación de azul ferrocianúrico por reacción de soluciones de ferrocianuro con una sal de hierro divalente y por envejecimiento subsiguiente del precipitado a temperatura elevada y eventualmente a presión, así como por oxidación en medio ácido, caracterizado porque las soluciones acuosas de los ferrocianuros se introducen simultáneamente con la

25

20.12.74





26 DIC. 1974

5 solución de sal ferrosa en una carga de agua dispues-  
ta previamente, mezclándose en forma óptima durante la  
precipitación, después de lo cual el precipitado forma-  
do, la llamada pasta blanca, se envejece de manera cono-  
cida, en el medio de reacción directamente en presencia  
de las sales de reacción, a temperatura elevada y even-  
tualmente bajo presión, y asimismo de modo conocido, se  
transforma por oxidación en medio ácido en azul de Ber-  
lín o de Prusia.

10 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,  
caracterizado porque como ferrocianuro se emplea la sal  
mixta de ferrocianuro de sodio y de potasio, a partes  
iguales.

15 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª y 2ª, caracterizado porque la cantidad de agua dis-  
puesta previamente es de 20 - 40 % en peso, referido  
a la suspensión de pasta blanca formada.

20 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones  
1ª - 3ª, caracterizado porque los valores de pH de las  
soluciones de ferrocianuro son de 3,5 - 13, y los de la  
solución de sal de hierro divalente de 0,8 - 6.

25 5ª.- Procedimiento según las reivindicacio-  
nes 1ª-4ª, caracterizado porque la reacción se lleva a  
cabo en presencia de una cantidad de sal de hierro di-  
valente superior a la estequiométrica, a saber de modo  
tal que, durante y después de la precipitación, estén



26 D. C. 1974

presentes 0,3 - 3 g, de preferencia 0,6 g de iones ferrosos por litro de pasta blanca.

5 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de una cantidad de ferrocianuro superior a la estequiométrica, a saber de modo tal que, durante y después de la precipitación estén presentes 0,25-20 g de iones ferrocianuro en un litro de pasta blanca.

10 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado porque como soluciones de ferrocianuro de calcio se emplean las que tienen un mol de cloruro de calcio por mol de ferrocianuro de calcio.

15 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 7ª, caracterizado porque como soluciones de sal ferrosa se emplean las llamadas soluciones de decapado.

20 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 8ª, caracterizado porque durante o después de la precipitación de la pasta blanca, se añaden a la mezcla de reacción 1/20 - 1/2 moles de iones amonio, de preferencia 1/6 - 1/3 moles, referido a 1 mol de ión ferrocianuro.

25 10ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 9ª, caracterizado porque en el caso de la utilización de ferrocianuros de calcio o de sodio, se emplean 1-3 moles de sal de potasio, referido a estos ferrocia-

20.12.1974

- 24 -

26 DIC 1974

muros.

11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 10ª, caracterizado porque a la solución de sal de hierro divalente se añaden 1-3 moles de sal de potasio, referido a 1 mol de ferrocianuro de sodio o de ferrocianuro de calcio.

12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 11ª, caracterizado porque la precipitación se realiza a 20 - 25°C.

13ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZUL FERROCIANURICO.

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

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

Madrid,  
P.A.

26 DIC. 1974

Alberto de Eizaburo  
Por Feder

PGC  
20.12.74