

16 MAR. 1978

ES

11

21

22

460529

AI

FECHA DE PRESENTACION

8-7-77



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 26 38 228.5	25-8-76	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	e09e	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PERFECCIONAMIENTOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZUL FERROCIANICO"

71 SOLICITANTE (S)
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/EI 6155 CY)
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Weissfrauenstrasse 9, Frankfurt (Main) República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Everhard Gratzfeld y Eva Clausen.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66.217)

1 Según la solicitud de patente alemana P 24 53 014.1
se sabe preparar azul ferrocianico con partículas muy homo-
géneas, casi esféricas y poco aglomeradas, si la solución
acuosa de los ferrocianuros se introduce al mismo tiempo
5 que la solución de sal ferrosa en un recipiente colector de
agua, se mezcla de forma óptima y el precipitado formado,
la llamada pasta blanca, se envejece de manera conocida en
el medio de reacción en presencia de las sales de reacción
y se oxida para formar azul de Berlín.

10 Como perfeccionamiento del procedimiento se ha ha-
llado ahora que la cantidad de sales potásicas que se añade
durante o después de la precipitación de la pasta blanca,
puede estar tanto por debajo de 1 mol hasta 0,2 moles como
por encima de 3 moles hasta 5 moles, referido a 1 mol de fe-
15 rrocianuro.

Estas cantidades de sales potásicas pueden utili-
zarse para todos los ferrocianuros mencionados en la paten-
te principal.

20 Asimismo todas las explicaciones presentadas allí
en orden a la realización del procedimiento, incluida la
comprobación del poder colorante o de tinción, valen para
el perfeccionamiento.

25 Por una parte no se podía prever que al utilizar-
se cantidades muy pequeñas de potasio no fuera ya necesario
utilizar conjuntamente iones de amonio para conferir al
azul de Berlín un poder colorante igualmente bueno (105 %),
véase ejemplo 1, y además en condiciones muy favorables pa-
ra el medio ambiente, pues se evitaba toda adición de iones
de amonio. Por otra parte, las cantidades superiores de sal
30 potásica, es decir las que rebasan 3 moles, confieren un

1 poder colorante muy bueno (135%), véase ejemplo 2, conser-
vando las demás propiedades correspondientes a la técnica
de los pigmentos tales como la dispersabilidad, la reactivi-
5 colorante de 120%, se obtiene de este modo uno de 135%,
véase ejemplo 2, en comparación con el ejemplo 4 de la so-
licitud principal.

Ejemplo 1:

10

En un recipiente colector de agua de 2.000 cm³,
a una temperatura de 20°C, se introducen al mismo tiempo a
través de conducciones anulares, que están provistas de ta-
ladros, con agitación, las siguientes soluciones en un pe-
15 ríodo de precipitación de 1 hora:

3.500 cm³ de una solución de hexacianoferrato (II) de pota-
sio-sodio que contiene

435 g de Na₄[Fe(CN)₆] · 10 H₂O

20

380 g de K₄[Fe(CN)₆] · 3 H₂O

valor de pH 4,5 (ajustado mediante adición de
H₂SO₄ diluido), temperatura 20°C

5.000 cm³ de una solución de sulfato ferroso, que contiene

25

670 g de FeSO₄ · 7 H₂O

valor de pH 2,5

temperatura 20°C

30

Durante toda la precipitación existe el mismo exceso de
sulfato ferroso, concretamente 3 g de FeSO₄ · 7 H₂O por li-

1 tro de ferrocianuro alcalinoferroso. El exceso de sulfato
ferroso se determina mediante valoración de una muestra de
producto filtrado con KMnO_4 n/10.

5 A continuación se envejece el ferrocianuro alcalinoferroso en el autoclave con adición de 50 g de K_2SO_4
(como sal o como solución) durante 1,5 horas a 110°C y 0,5
atmósferas manométricas.

10 La oxidación para formar ferrocianuro alcalinoférrico (azul ferrocianico) tiene lugar mediante adición de
860 cm^3 de ácido clorhídrico (concentración 110 g/l de HCl)
y 44 g de clorato sódico a una temperatura de 65°C . El poder colorante relativo asciende a 105%.

Ejemplo 2:

15 En un recipiente colector de agua de 2.000 cm^3 ,
temperatura 20°C , se introducen al mismo tiempo a través
de conducciones anulares, que están provistas de taladros,
con agitación, las siguientes soluciones en un período de
20 precipitación de 1 hora:

3.240 cm^3 de una solución de hexacianoferrato (II) de calcio que contiene

890 g de $\text{Ca}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ + 275 g de CaCl_2

25 valor de pH 10

temperatura 20°C

5.000 cm^3 de una solución de cloruro ferroso que contiene

730 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

valor de pH 1,5

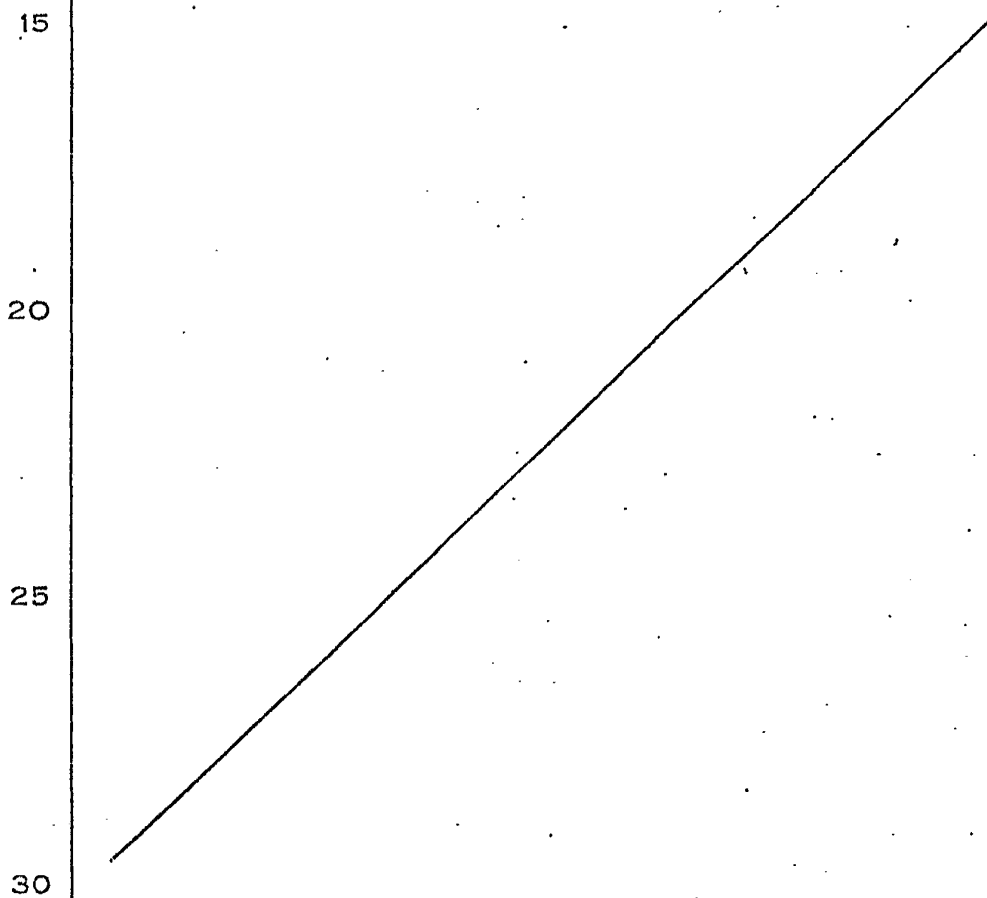
30 temperatura 20°C

1 Durante toda la precipitación existe el mismo exceso de
cloruro ferroso, concretamente 2,5 g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ por
litro de ferrocianuro ferroso. El exceso de cloruro ferro-
so se determina mediante valoración de una muestra de pro-
5 ducto filtrado con KMnO_4 n/10.

A continuación se envejece el ferrocianuro ferro-
so con adición de 650 g de KCl (como sal o como solución)
durante 1 hora a 96°C y en este caso se transforma en fe-
rrocianuro alcalinoferroso.

10 La oxidación para formar ferrocianuro alcalinofé-
rrico (azul ferrocianico) tiene lugar mediante adición de
1.140 cm^3 de ácido clorhídrico (concentración 110 g/l) y
70 g de NaClO_3 a una temperatura de 65°C .

El poder colorante relativo asciende a 135%.



REIVINDICACIONES

1
5
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:

10
15
20
25
1ª.- Perfeccionamientos en un procedimiento para la preparación de azul ferrocianico mediante reacción de soluciones de ferrocianuro con una sal ferrosa y envejecimiento subsiguiente del precipitado a temperatura elevada y eventualmente bajo presión así como oxidación en medio ácido, e introducción simultánea de las soluciones acuosas de los ferrocianuros y de la solución de sal ferrosa en un recipiente colector de agua, mezclándose de forma óptima durante la precipitación y envejeciéndose a continuación de forma conocida el precipitado resultante, la llamada pasta blanca, en el medio de reacción directamente en presencia de las sales de reacción a temperatura elevada y eventualmente bajo presión y de manera igualmente conocida se transforma, mediante oxidación en medio ácido, en azul de Berlín, que se caracteriza por el hecho de que la cantidad de sales potásicas, que se añade durante o después de la precipitación de la pasta blanca, puede estar por debajo de 1 mol hasta 0,2 moles, o por encima de 3 moles hasta 5 moles, referido a 1 mol de ferrocianuro.

2ª.- "PERFECCIONAMIENTOS EN UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE AZUL FERROCIANICO"

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

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

5

Madrid, 08. JUL. 1977

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder

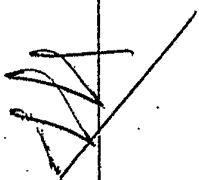


10

15

20

25



30
LBG