

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 792500 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 792500

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C01G

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **10.08.1979**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.08.1979**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.02.1980**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

14.08.1978 DE P_2835542.2

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Riedel-De Haen Aktiengesellschaft, Wunstorfer Strasse 40, Seelze BRD, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Hirschberg, Rudolf, BRD, SAKSA, (DE)

2 • Schönfeld, Bernd, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä vedettömien alkalikloroferraattien (II,III) valmistamiseksi ja niiden käyttäminen.

Förfarande för framställning av vattenlösa alkalikloroferrater (II,III) samt användningen därav.

Riedel-De Haen Aktiengesellschaft, Wunstorfer Strasse 40,
D-3016 Seelze, Länsi-Saksa.

Menetelmä vedettömien alkalikloroferraattien(II,III) valmistamiseksi ja niiden käyttäminen - Förfarande för framställning av vattenlösa alkalikloroferrater(II,III) samt användningen därav

Tämä keksintö koskee menetelmää vedettömien alkalikloroferraattien(II,III) valmistamiseksi ja niiden käyttämistä.

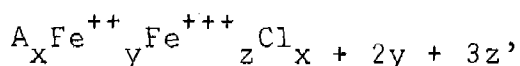
Alkalikloroferraatit(II,III) ovat yhdisteitä järjestelmästä alkalikloridi/rauta(II)kloridi/rauta(III)kloridi. Alkalikloroferraatit(II), esim. K_2FeCl_4 ja $KFeCl_3$ ovat tunnettuja. Niitä voidaan valmistaa yhteensulattamalla vastaavat määrät alkalikloridia ja vedetöntä rauta(II)kloridia (vert. esim. J.Amer.Chem.Soc.79 (1957), sivu 6149). Vedetön rauta(II)kloridi on kuitenkin vain vaikeasti saatavissa ja edustaa siten kallista lähtöainetta. Teknillisiä käyttötarkoituksia varten, esim. tiili- ja savitavara-teollisuudessa, tarvitaan kuitenkin suurehkoja määriä hinnaltaan edullisia tuotteita. Näitä ei voida saada esitetyllä tunnetulla tavalla.

Helpommin saatavissa olevaa rauta(II)kloridin tetrahydraattia ei voida käyttää alkalikloroferraattien(II) valmistukseen,

koska yhteensulatettaessa alkalikloridien kanssa muodostuu oksiklorideja. Samasta syystä ei myöskään ole mahdollista valmistaa vedettömiä alkalikloroferraatteja(II) märkäkemiallisella tavalla, esim. kuivattamalla sinänsä tunnettua kaliumtetrakloroferraatti(II)-dihydraattia.

Keksinnön lähtökohtana oleva tehtävä perustuu sen vuoksi siihen, että vedetöntä alkalikloroferrattia(II,III), erityisesti alkalikloroferrattia(II) on valmistettava yksinkertaisella ja taloudellisella tavalla.

Tämä tehtävä ratkaistaan siten, että alkalikloridi tai ammoniumkloridi sulatetaan yhdessä vedettömän rauta(III)kloridin ja rautajauheen kanssa halutussa stökiometrisessä suhteessa. Tuloksena olevalla alkalikloroferraatilla(II,III) on seuraava kaava



missä A on alkalimetalli-ioni tai ammoniumioni, x on luku 1-10, y on luku 0-1 ja z on luku 0-1 ja y ja z eivät samanaikaisesti ole nolla.

Alkalikloridina tulevat edullisesti kysymykseen natrium- ja/tai kaliumkloridi. Periaatteessa voidaan keksinnön mukainen menetelmä toteuttaa myös litium-, seesium- tai rubidiumkloridilla.

Rauta(III)kloridi on vedettömässä muodossa helposti saatavaa rautaa klooraamalla.

Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamisessa on edullista sekoittaa alkalikloridi rauta(III)kloridin kanssa, kuumentaa seos sulaksi ja sen jälkeen lisätä rautajauhe. Voidaan kuitenkin myös käyttää edeltäkäs in muodostettua 3 komponentin yhdistelmää. Saa daan esimerkiksi kaliumtetrakloroferraattia(II), kun kaliumkloridia, rauta(III)kloridia ja rautajauhetta sulatetaan yhteen käytännön stökiometriset määrät.

Alkalikloroferraattien(II) valmistuksessa keksinnön mukaisella menetelmällä käyttöön tulevat lämpötilat on valittava niin korkeiksi, että sulatustapahtuman lopussa on olemassa homogeeninen sula. Edullisesti käytetään lämpötiloja 400 - 700°C.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa kirjallisuudesta tunnettuja alkalirautaklorideja, esim. K_2FeCl_4 , KFeCl_3 , NaFeCl_3 , Na_2FeCl_4 ja $\text{NaK}_3\text{FeCl}_6$.

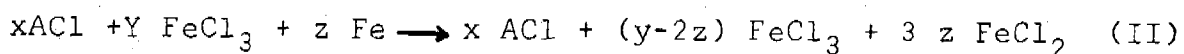
Voidaan kuitenkin valmistaa myös näiden yhdisteiden seoksia siten, että muutetaan lähtöaineiden, so. alkalikloridi, rauta(III)kloridi ja rautajauhe määräsuhteita. Esimerkiksi seos, jonka formaali koostumus on $\text{KFeCl}_3 \cdot \text{K}_2\text{FeCl}_4$, voidaan valmistaa siten, että valitaan komponenteille kaliumkloridi, rauta(III)kloridi ja rautajauhe molaarinen määräsuhde 9 : 4 : 2.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on edelleen mahdollista valmistaa alkalirautaklorideja, jotka sisältävät liikamäärän alkalikloridia, omaavat esim. formaalisen koostumuksen $\text{K}_2\text{FeCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$. Tätä varten menetellään keksinnön mukaisen menetelmän mukaan siten, että KCl , FeCl_3 ja rautajauhe lähtöseokselle valitaan molaarinen määräsuhde 12 : 2 : 1. Voidaan kuitenkin myös valmistaa ensin sula, jonka koostumus on K_2FeCl_4 ja lisätä tähän tarpeellinen määrä kaliumkloridia.

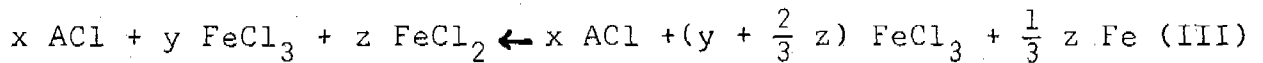
Edelleen on mahdollista valmistaa sekoitettuja alkali- rautaklorideja, esim. kaavan NaKFeCl_4 mukaisia. Tässä tarkoituksessa käytetään lähtöseoksena esim. määriä 3 moolia KCl , 3 moolia NaCl , 2 moolia FeCl_3 ja 1 mooli rautajauhetta. Analogisella tavalla voidaan valmistaa myös $\text{NaK}_3\text{FeCl}_6$.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan valmistaa myös alkalirautaklorideja, joissa rauta samanaikaisesti on läsnä kaksi- ja kolmiarvoisessa muodossa. Tässä tarkoituksessa on reduktiota varten lisätyn raudan määrää vastaavasti vähennettävä. Voidaan valmistaa esim. tuotteita, joilla on koostumus $\text{KFeCl}_3 \cdot \text{KFeCl}_4$. Tätä varten käytetään lähtöseosta, joka koostuu 6 moolista KCl , 5 moolista FeCl_3 ja 1 moolista rautajauhetta.

Tähän asti mainitut yhdisteet edustavat enimmäkseen yhtenäisesti kiteytyviä yhdisteitä. Keksinnön mukaisella menetelmällä on kuitenkin myös mahdollista valmistaa erilaisten alkalikloroferaattien(II,III) heterogeenisesti kiteytyviä seoksia sulattamalla yhteen vastaavat määrät alkalikloridia, rauta(III)kloridia ja rautajauhetta. Saatu koostumus voidaan laskea yleisesti kaavasta II, jossa ACl on alkalikloridi:



Muokkaamalla saadaan tästä seuraava yleinen kaava III, josta voidaan laskea, mitä lähtöaineiden osuuksia on käytettävä, jotta saataisiin annetun koostumuksen omaava lopputuote:



Aalkalikloroferraattien (II,III) valmistus keksinnön mukaisella menetelmällä voi teknillisesti edullisella tavalla tapahtua rautaisissa astioissa. Yllättävästi on osoittautunut, että sulan hyökkäys astian seinämää vastaan rautajauheen läsnäollessa on suhteellisen vähäinen.

Sulatusreaktion toteuttamisen jälkeen voidaan sulan antaa kovettua esim. reaktioastiassa. Koska se jäähtyessään kutistuu, voidaan se kovettumisen jälkeen helposti poistaa astiasta ja tarvittaessa hienontaa esim. jauhamalla. Sula voidaan kuitenkin myös ottaa pois reaktioastiasta ja esimerkiksi jäähdytysvalssin tai jäähdytyskierukan avulla sinänsä tunnettuun tapaan muuttaa kiinteään muotoon.

Keksinnön mukainen menetelmä antaa edullisen keinon valmistaa tähän asti vaikeasti saatavia alkalikloroferraatteja(II) teknillisesti suurin määrin ja käyttämällä huokeita raaka-aineita. Tällä tavoin valmistettuja tuotteita käytetään erityisesti keräämisten kappaleiden värjäämiseen sivelemällä ennen polttamista taikka lisäämällä ainetta polttamisen aikana.

Seuraavilla esimerkeillä selvitetään keksinnön mukaista menetelmää yksityiskohtaisesti.

Esimerkki 1

Rautakattilaan, jonka tilavuus on 200 l, sijoitetaan 37,5 kg (0,5 kmoolia) kaliumkloridia, 54 kg (0,333 kmoolia) rauta(III)kloridia vedettömänä ja 9,3 kg (0,167 kmoolia) rautajauhetta. Kattilan sisältö kuumennetaan ulkopuolisella kuumennuksella 1 tunnin kuluessa lämpötilaan noin 400°C, jolloin muodostuu homogeeninen sula. Sen jälkeen hämmennetään astian sisältöä muutamia kertoja reaktion saattamiseksi täydellisesti loppuun. Nyt lopetetaan kuumentaminen ja astian sisällön annetaan jäähtyä. Jäähdytetty sula muodostaa harmaan kiteisen massan, joka on helppo poistaa astiasta. Sillä on käytännöllisesti katsoen stökiometrinen koostumus KFeCl_3 . Saalis on 100 kg (0,497 kmoolia).

Esimerkki 2

Menetellään kuten esimerkissä 1, kuitenkin muutetaan sulatettavia määriä siten, että saadaan seos, jossa on 75 kg (1 kmooli) kaliumkloridia, 54 kg (0,333 kmoolia) rauta(III)kloridia vedettömänä ja 9,3 kg (0,167 kmoolia) rautajauhetta. Reaktion toteuttamisen jälkeen saadaan kovettunut sulakakku 136 kg (0,493 kmoolia), jolla on käytännöllisesti katsoen stökiometrinen koostumus K_2FeCl_4 .

Esimerkki 3

Menetellään kuten esimerkissä 1, kuitenkin muutetaan sulatettavia määriä siten, että saadaan seos, jossa on 56,3 kg (0,75 kmoolia) kaliumkloridia, 54 kg (0,333 kmoolia) rauta(III)kloridia ja 9,3 kg (0,167 kmoolia) rautajauhetta. Reaktion toteuttamisen jälkeen saadaan kovettunut 118 kg sulakakku tuotetta, jonka formaalinen koostumus on $K_{1,5}FeCl_{3,5}$ taikka $K_2FeCl_4 \cdot KFeCl_3$ (0,247 kmoolia).

Esimerkki 4

Menetellään kuten esimerkissä 1, kuitenkin muutetaan sulatettavia määriä siten, että saadaan seos, jossa on 150 kg (2 kmoolia) kaliumkloridia, 54 kg (0,333 kmoolia) rauta(III)kloridia vedettömänä ja 9,3 kg (0,167 kmoolia) rautajauhetta. Homogeenisen sulan saamiseksi nostetaan lämpötila tässä tapauksessa $700^{\circ}C$:een. Reaktion toteuttamisen jälkeen saadaan 212 kg kovettunut sulakakku, jolla on formaalinen koostumus K_4FeCl_6 taikka $K_2FeCl_4 \cdot 2KCl$ (0,49 kmoolia).

Esimerkki 5

Tuotteen valmistamiseksi, joka samanaikaisesti sisältää kaksi- ja kolmiarvoista rautaa, sulatetaan 35,1 kg (0,6 kmoolia) natriumkloridia, 81,1 kg (0,5 kmoolia) rauta(III)kloridia vedettömänä ja 5,58 kg (0,1 kmoolia) rautajauhetta lämpötilassa $500^{\circ}C$. Reaktion toteuttamisen ja reaktiotuotteen jäädyttämisen jälkeen saadaan noin 120 kg (0,296 kmoolia) tuotetta, jonka koostumus on $NaFeCl_3 \cdot NaFeCl_4$.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä alkalikloroferraatin(II,III) valmistamiseksi, jonka kaava on



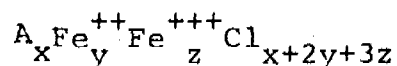
missä A on alkalimetalli-ioni tai ammoniumioni, x on luku 1-10, y on luku 0-1 ja z on luku 0-1 ja y ja z eivät samanaikaisesti ole nolla, t u n n e t t u siitä, että yhteensulatetaan alkalikloridia tai ammoniumkloridia, vedetöntä rauta(III)kloridia ja rautajauhetta halutussa stökiometrisessä suhteessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhden alkalikloridin sijasta käytetään useampien alkalikloridien seosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisten suolojen käyttäminen keraamisten tuotteiden värjäämiseen.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av alkaliklorferrat (II,III) med formeln I



vari A är en alkalimetalljon eller en ammoniumjon, x är ett tal från 1-10, y är ett tal från noll till 1 och z är ett tal från noll till 1 och y och z ej samtidigt är noll, k ä n n e t e c k - n a t därav, att man sammansmälter en alkaliklorid eller ammoniumklorid, vattenfri järn (III)-klorid och järnpulver i önskat stökiometriskt förhållande.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k - n a t därav, att i stället för en alkaliklorid används en blandning av flera alkaliklorider.

3. Andvändning av salt enligt patentkravet 1 eller 2 för färgning av keramiska produkter.