



PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

a la patente de invención número relativa a un procedimiento para preparar cianamidas de los metales alcalino-térreos y de magnesio -----

para "Perfeccionamientos en el objeto de la patente principal"

a favor de los Señores: Dr. Nikodem CARO, domiciliado en BERLIN, y Dr. Albert R. FRANK, domiciliado en BERLIN-HALENSEE.

MEMORIA DESCRIPTIVA

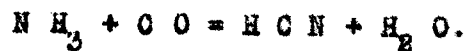
Por la patente principal se ha protegido un procedimiento para preparar cianamidas de los metales alcalino-térreos y de magnesio, que consiste en hacer actuar el ácido prúsico en forma gaseosa, por encima de 400 y convenientemente entre 650-850° (véase los ejemplos de dicha patente) sobre los óxidos o sobre las sales de los indicados metales que por la acción del calor forman óxidos. Y allí se ha hecho constar que es conveniente mezclar el ácido prúsico con amoníaco.

Al perfeccionar ulteriormente el procedimiento, se ha



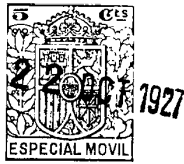
- 2 -

visto que se obtienen dichas cianamidas metálicas, con el mismo buen rendimiento, si se hacen actuar mezclas capaces de formar ácido prúsico sobre los óxidos o sobre las combinaciones --tales como hidróxidos y carbonatos-- que por la acción del calor forman dichos óxidos. Estas mezclas están constituidas, por ejemplo, por amoníaco y óxido de carbono, cuales gases dan ácido cianhídrico conforme a la siguiente igualdad, por el conocido procedimiento catalítico (platino, óxido de cerio, alúmina u otros)



De ningún modo podía predecirse que esta clase de mezcla pudiera utilizarse en lugar del ácido prúsico ya formado, en analogía a lo dicho en la patente principal. Pues el hecho de que los rendimientos hasta ahora logrados, por ejemplo en la síntesis del ácido prúsico con una mezcla de amoníaco y óxido de carbono, sean tan malos unido a que solamente podía obtenerse dicho ácido muy diluido y con pérdidas muy considerables en nitrógeno combinado en forma de amoníaco, descartaba la posibilidad de utilización del procedimiento en el sentido de la presente invención.

Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que si, por ejemplo, se dirige una mezcla de amoníaco y óxido de carbono, por encima de 400° y convenientemente entre 650 y 850°, a la presión normal o a presión más elevada, sobre los óxidos, hidróxidos o carbonatos de los metales alcalino-térreos o de magnesio, se obtienen cianamidas de estos metales, con un rendimiento práctico del 100% en nitrógeno en forma de combina-



ción, o de amoníaco recuperado. Así, por ejemplo, con la cal apagada, el óxido cálcico o cualquier otra combinación de calcio que por la acción del calor forme el óxido, se obtiene la calciocianamida con un alto grado de pureza.

Como se desprende de la ecuación anterior de formación del ácido prúsico y de las reacciones indicadas en la patente principal, en primer lugar se forma agua. Teniendo en cuenta la teoría del equilibrio químico, era de suponer que la presencia o la adición de agua, sea en forma de vapor, sea con los cuerpos sólidos reaccionantes y por consiguiente con el hidrato cálcico o el carbonato cálcico, sería perjudicial. Pero se ha visto que la adición de agua o el empleo de materia prima con humedad natural acelera, por el contrario, la formación de la cianamida.

Una de las dificultades que se presentaron al confeccionar el procedimiento fué el hecho de que tanto el ácido prúsico como las mezclas capaces de formar este ácido son descompuestos por determinados metales, por ejemplo y en primer lugar el hierro. Esta descomposición, que va acompañada de pérdidas de nitrógeno combinado o de la separación de carbono libre, se evita en su mayor parte si se excluye dentro de lo posible el hierro, empleando material de cerámica o de un metal, como el cinc, que no provoque dicha descomposición, y si se eliminan de los gases reaccionantes todas las combinaciones de hierro posibles (ferrocarbonilos). Pero se ha visto que es especialmente eficaz el mantener una determinada concentración en azufre en las mezclas gaseosas reaccionantes, por ejemplo adicionando hidrógeno sulfurado o sulfuro de car-



bone, al principio o durante todo el proceso de reacción. Asimismo son eficaces los sulfuros o las combinaciones sulfuradas, tales como el sulfuro o el sulfato cálcicos adicionados a la fase sólida. El efecto de estas adiciones de compuestos sulfurados se funda en el "envenenamiento" de los metales que descomponen los gases catalíticamente.

Las cianamidas obtenidas por el presente procedimiento son de color blanco puro, tienen un elevado grado de pureza y están exentas de substancias extrañas. Pueden emplearse directamente o para transformaciones químicas.

N O T A

Por el certificado de adición a que se refiere la presente memoria descriptiva, se REIVINDICA la propiedad y la explotación exclusiva de:

1.- Un procedimiento para preparar las cianamidas de los metales alcalino-térreos y de magnesio, conforme a la patente principal, caracterizado por que en lugar del ácido prúsico gaseoso se emplean para la reacción las mezclas gaseosas capaces de formar dicho ácido prúsico, por ejemplo las mezclas de amoníaco y óxido de carbono, por encima de 400° y convenientemente entre 650° y 850°, a la presión normal o a presiones más elevadas, las cuales se hacen actuar sobre los óxidos respectivos o sobre las sales de los metales alcalino-térreos o de magnesio, tales como los hidróxidos, los formatos y los carbonatos, capaces de dar dichos óxidos por la acción del calor.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



- 5 -

rizado por que los gases se hacen actuar sobre los óxidos metálicos o sobre sus combinaciones, en presencia de agua o después de adicionarles agua.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que al gas reaccionante se le añaden pequeñas cantidades de un veneno para los catalizadores, por ejemplo hidrógeno sulfurado o sulfuro de carbono, de modo que se obtenga, ya sea al principio, ya sea durante toda la reacción, una débil concentración en azufre; o también por que se agrega este veneno para los catalizadores al material de partida, por ejemplo sulfuros o combinaciones capaces de reducirse a sulfuros, de los mismos metales empleados o de otros metales de la misma familia.

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se trabaja de modo que queden excluidos, en la medida de lo posible, aquellos metales o aquellas combinaciones metálicas que favorecen la descomposición de los gases reaccionantes, como por ejemplo el hierro en forma sólida o volátil, y en consecuencia se opera en aparatos fabricados con un material apropiado al efecto, como los productos cerámicos o el cinc.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren con la esencialidad del objeto del certificado, definida en las anteriores reivindicaciones, cual objeto es:

"una modificación en el objeto de la patente número relativa a un procedimiento para preparar cianamidas de los metales alcalino-térreos y de magnesio".

Consta



- 6 -

Consta la presente memoria de seis hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 22 de Octubre de 1927.

P. p. de los señores: Dr. Nikodem CARO, y Dr. Albert R. FRANK,

J. BONET DEL RIO

P. P.

Quampana