

106548

NUMERO 17.367

B3379,54

12-R



28 FEB 1928

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INTRODUCCION

en

ESPAÑA

por CINCO años

por " Un procedimiento para pre-

" parar cianuro de calcio".

A nombre de:

CALIFORNIA CYANIDE COMPANY, INCORPORATED

establecida en:

342 Madison Avenue, Nueva York,

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA.

*****:

El presente invento se relaciona con un procedimiento para la producción del cianuro de calcio normal, y con el producto del mismo, y cons-

constituye una división de la patente solicitada el 20 del corriente. Dicho producto es una materia sólida y seca que se adapta a una diversidad de usos y que sirve particularmente como fuente de ácido cianhídrico, puesto que se descompone fácilmente cuando se expone a una atmósfera húmeda.



La literatura química contiene numerosas citas en cuanto al efecto de que el cianuro de calcio no se puede preparar en una forma sólida y esencialmente pura. El expresado cianuro de calcio se puede preparar en solución agregando ácido cianhídrico a una suspensión de hidróxido de calcio, pero el referido cianuro se descompone cuando las mencionadas soluciones se evaporan. Recientemente ha descubierto Metzger que el cianuro de calcio que tenga combinado ácido cianhídrico se puede producir sometiendo carburo de calcio a la acción del ácido cianhídrico. El peticionario ha descubierto, como se expone en la patente solicitada el 18 del corriente, un método de preparar cianuro de calcio que contenga en combinación amoníaco. El producto del procedimiento que aquí se describe difiere de los productos mencionados, en el hecho de que no contiene ninguna cantidad apreciable de ácido cianhídrico combinado, o amoníaco. Es esencialmente el cianuro de calcio normal $\text{Ca}(\text{CN})_2$. Dicho producto es igual en muchos particulares a los productos de cianuro de calcio que contienen combinado ácido cianhídrico o amoníaco, pero es, sin embargo, un compuesto químico distinto y, por lo tanto, algunas de sus propiedades son diferentes de las de esos productos anteriores.

Constituye un objeto del expresado

invento proporcionar un procedimiento para la preparación de un cianuro de calcio puro y sólido, esencialmente seco, y un producto esencialmente de la composición indicada por la fórmula $\text{Ca}(\text{CN})_2$.

Otros objetos y ventajas del susodicho invento se comprenderán claramente en el transcurso de esta Memoria.

Para llevar a cabo dicho invento se sigue, con preferencia, el modo de proceder que se indica en la expresada solicitud de patente, ya mencionada, para la producción de cianuro de calcio, con amoníaco combinado. He descubierto que cuando el producto de ese procedimiento se calienta en condiciones reguladas, el amoníaco se puede eliminar esencialmente del compuesto, dejando cianuro de calcio como el producto. Para lograr el pretendido resultado, el cianuro de calcio que contenga amoníaco combinado debe ser razonablemente puro y hallarse lo más libre posible de agua. Debe hallarse también exento de nitrato de calcio o de otras sales de calcio que se han utilizado en la preparación del cianuro que contenga amoníaco. La carencia o falta de agua se puede conseguir mediante el uso de amoníaco líquido, esencialmente anhidro, en la preparación del cianuro que contenga amoníaco. Ese producto se puede liberar de las sales deléreas, mediante suficiente lavado con amoníaco líquido anhidro.

La separación del amoníaco con respecto al cianuro que lo contenga, se logra calentando el cianuro en un vacío parcial, hasta una temperatura que no exceda de 325°C . Se recurre al vacío para evitar el contacto del aire y particularmente de la hume-



de, con la materia, puesto que se descompone fácilmente en presencia de la humedad, y para facilitar la eliminación o extracción del amoníaco desarrollado. El tratamiento debe continuar hasta que haya desaparecido esencialmente todo el amoníaco. El producto, que es cianuro de calcio puro en una forma seca y sólida, se debe colocar con prontitud en unos envases adecuados, a fin de evitar el acceso de la atmósfera y de la humedad al mismo.



La preparación del cianuro que contenga amoníaco se pueda conducir o llevar a cabo de diversos modos. Como se indica en la mencionada solicitud de Patente, el procedimiento preferido es el de disolver una sal de calcio conveniente, como el nitrato de calcio, en amoníaco líquido anhidro, al que se puede agregar ácido cianhídrico, o una solución de cianuro de amonio en amoníaco líquido anhidro. Cualquier otro cianuro soluble en el amoníaco líquido puede substituir al cianuro de amonio o al ácido cianhídrico. Si ácido cianhídrico se le agrega al amoníaco líquido anhidro, o una solución de una sal adecuada en el amoníaco líquido, aparentemente se forma cianuro de amonio y puede considerarse como la sal reaccionadora del cianógeno.

La operación se puede llevar a cabo satisfactoriamente preparando dos soluciones, consistente una de ellas en la sal de calcio disuelta en amoníaco líquido anhidro, y la otra en amoníaco líquido anhidro al que se le haya agregado ácido cianhídrico. Cuando las dos soluciones se combinan ocurre o tiene lugar una doble descomposición y se forma un precipitado, el cual se puede filtrar de la solución.

Se puede lavar completamente con amoniaco líquido anhidro a fin de que desaparezcan todos los vestigios e indicios de otras sales de calcio.

No es esencial que el amoniaco que se utilice como un disolvente sea estrictamente anhidro, puesto que se ha visto u observado que no hay ningún inconveniente en utilizar amoniaco que contenga una pequeña cantidad de agua. Asimismo es posible emplear sales de calcio que contengan agua de cristalización, liberándose ese agua durante la reacción, pero sin intervenir en la producción de cianuro. Sin embargo, como ya hemos indicado, la cantidad de agua debe reducirse a un minimum, y no conviene que exista agua si el cianuro que contenga amoniaco se ha de someter a un nuevo tratamiento para la eliminación del amoniaco.



Al llevar a cabo el procedimiento, el radical ácido de la sal que se emplee se combina con el amoniaco del licor madre. Por lo tanto, si se emplea nitrato de calcio, el licor contendrá nitrato de amonio. Ese licor se puede evaporar para obtener o recuperar el amoniaco libre y para depositar la sal de amonio, nitrato de amonio por ejemplo. Esa sal se puede utilizar como un subproducto para abonos o para otros usos. También se puede descomponer mediante la adición de óxido o de hidróxido de calcio, a fin de regenerar el amoniaco y la sal de calcio, como por ejemplo, nitrato de calcio. Ambos productos pueden regresar al procedimiento, consiguiéndose así una operación cíclica en la que todas las materias que entran en la reacción salen como el producto de cianuro, o se vuelven a utilizar para generar ese

producto. Al objeto de obtener el cianuro de calcio esencialmente libre de amoníaco, el cianuro que contenga amoníaco y de la composición, por ejemplo, $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_3$, se debe someter, en un vaso o receptáculo cerrado conveniente, a un vacío parcial producido por una bomba de vacío y calentado al propio tiempo hasta que el amoníaco se desarrolle o desprenda libremente. El calentamiento se debe someter a un control cuidadoso, de suerte que en ningún momento exceda de 325°C ., y debe continuar hasta que se haya separado esencialmente todo el amoníaco. El punto final se puede determinar mediante análisis de mezclas que se saquen de vez en cuando. Cuando la separación sea completa se debe enfriar el cianuro y colocarse prontamente en unos receptáculos convenientemente cerrados.



2371920

Cualquier forma conveniente de aparato se puede emplear para llevar a cabo la operación. Por ejemplo, se puede emplear un secador de vacío de cualquier tipo si se utilizan unos medios de calentar los entrepaños hasta la temperatura requerida. Es importante, para llevar a cabo la operación, que no exista aire, debido a la tendencia de la materia a descomponerse particularmente en presencia de aire húmedo. Por lo tanto, el precipitado de cianuro que contenga amonio debe trasladarse lo más pronto posible al secador, en el que se lleva a cabo la eliminación del amoníaco.

Citaremos un ejemplo de la aplicación del procedimiento: Se colocaron unos 150 c. c. de amoníaco líquido anhidro comercial, en un tubo de ensayo de Dewar y se agregaron 25 c. c. de ácido cianhídrico, formándose así una solución de cianuro de amo-

rio. En otro tubo de ensayo de Dewar se disolvieron 10 gramos de nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en unos 100 c. c. de amoniaco líquido anhidro comercial. La solución de cianuro de amonio se le agregó luego a la solución de nitrato de calcio hasta que cesó la precipitación. El precipitado se filtró con ayuda de aspiración o succión y se lavó con 50 c. c. de amoniaco líquido anhidro. El precipitado se echó después en una redoma de Erlenmeyer de 150 c. c. y se calentó con 28 pulgadas de vacío, hasta una temperatura algo por bajo de 325°C . La temperatura secadora se sometió a control soportando la redoma en un baño de aire.



Diversas cargas del producto se hicieron de la manera indicada, y tres de ellas dieron los siguientes análisis

Carga Nº 1.....	42.8 % de Ca.	52.4%
de CN.	0.9 % de NH_3	
Carga Nº 2.....	45.3 % de Ca.	52.0%
de CN.	0.1 % de NH_3	
Carga Nº 3	47.0% de Ca.	52.1%
de CN.	0.0% de NH_3 .	

Esos análisis indican que el producto se aproxima al cianuro de calcio normal $\text{Ca}(\text{CN})_2$, pero que una cantidad de cianógeno relativamente pequeña se desarrolla con el amoniaco, resultante en la producción de una sal ligeramente básica. Un mejor control de las condiciones durante la eliminación del amoniaco permitirá indudablemente la producción de una sal estrictamente normal.

El producto es muy soluble en agua, formando una solución ligeramente amarilla. Existe una pequeña cantidad de ccl insoluble en la solución, que

probablemente representa el exceso de cal de la que el cianógeno se haya desprendido o desarrollado. El compuesto es moderadamente soluble en alcohol metílico, pero después de alcanzada una determinada concentración, la materia se descompone con precipitación de hidróxido de calcio.

Cuando el producto se expone a la atmósfera se desprende ó desarrolla fácilmente ácido cianhídrico. Si ese ácido se quema arde con un considerable volumen de llama. La tabla siguiente indica el resultado de una prueba de evolución hecha en unas capas con un octavo de pulgada de grueso:

Periodo de exposición, 1 hora. Pérdida de CN, 45.7%. Color, sin cambio.

Periodo de exposición 2 horas. Pérdida de CN, 74,6 %. Color, sin cambio.

Periodo de exposición, 4 horas. Pérdida de CN, 94,8 %. Color, sin cambio.

Temperatura, 65° F.

Humedad relativa, 80 %.

Si la materia es pura resulta casi blanca y si se resguarda de la atmósfera no cambia apreciablemente el color. Es un polvo ligero muy menudo o dividido. Pierde muy poco de su cianógeno por descomposición, a menos que se exponga a la atmósfera. Después de tres semanas el color del compuesto es de un amarillo claro, pero el cambio no se distingue sino por comparación con una mezcla de una materia recién preparada. El hecho de que el color no se altera después de la exposición a la atmósfera, juntamente con el hecho de que las soluciones alcalinas de la evolución dan unos residuos prácticamente sin color cuando se pro-



de al filtrado, indica, que esencialmente todo el cianógeno contenido es utilizable como HCN y se polimeriza muy poco, si acaso se hace. El polímero del ácido cianhídrico es soluble en soluciones alcalinas, y una pequeñísima proporción produce el descolorido de la solución en una extensión muy considerable.

Se deduce de lo expuesto que se logra un nuevo producto de cianuro de calcio, en una forma esencialmente pura y sólida, habiéndose ideado un procedimiento sencillo y relativamente barato para la fabricación de ese producto. Aún cuando conviene y es preferible preparar el cianuro que contenga amoníaco, del que ese amoníaco se elimine por el procedimiento de la ya referida solicitud de Patente, claro es que se puede producir el cianuro de calcio normal eliminando el amoníaco del cianuro que lo contenga, preparado de cualquier modo apropiado. El invento se basa, por lo tanto, en el descubrimiento hecho de que el cianuro que contenga amoníaco se puede liberar del amoníaco combinado, sin descomposición de ese cianuro.

Varios cambios se podrán hacer en los detalles de la operación del procedimiento, y en el aparato que se emplee en conexión con él, sin apartarse por ello de ese invento ni sacrificar ninguna de sus ventajas.

-o- N O T A -o-

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida ni practicada en España que se presentan para que sean objeto de esta Patente de



INCC años, son los siguientes:

1º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el calentar un compuesto de cianuro de calcio que contenga amoníaco combinado, hasta que el producto se encuentre esencialmente exento de amoníaco.

2º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el calentar un compuesto de cianuro de calcio que contenga amoníaco combinado, con vacío parcial, hasta que el producto se encuentre esencialmente exento de amoníaco.

3º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el calentar un compuesto de cianuro de calcio que contenga amoníaco combinado, con una temperatura que no exceda de 325º C. hasta que el producto se encuentre esencialmente exento de amoníaco.

4º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el calentar un compuesto de cianuro de calcio que contenga amoníaco combinado, con un vacío parcial y con una temperatura que no exceda de 325º C., hasta que el producto se encuentre esencialmente exento de amoníaco.

5º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el calentar un compuesto que tenga la fórmula $\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{yNH}_3$, hasta que el producto se encuentre esencialmente exento de amoníaco.

6º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el formar un compuesto de cianuro de calcio que contenga amoníaco combinado, substituyendo el radical cianógeno por el radical ácido de un compuesto de calcio en una solución



de amoniaco líquido anhidro, el separar el cianuro precipitado, y el calentarlo hasta que esencialmente todo el amoniaco se elimine de él.

7º - El procedimiento de producir cianuro de calcio normal, que comprende el formar un compuesto de cianuro de calcio que contenga amoniaco combinado, substituyendo el radical cianógeno por el radical ácido de un compuesto de calcio en una solución de amoniaco líquido anhidro, el separar el cianuro precipitado, y el calentarlo con vacío parcial hasta que esencialmente todo el amoniaco se elimine de él.

8º - Un procedimiento para preparar cianuro de calcio.

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

Esta Memoria consta de once hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 23 de febrero de 1928.

P. A.

M. Mendel

