

16-073



MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

24 ABR 1944

165673

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre American Cyanamid Company, entidad norteamericana, establecida en 30 Rockefeller Plaza, Nueva York, Estados Unidos de América, por

"UN PROCEDIMIENTO DE PRODUCIR UN CIANURO DE  
"METAL ALCALINO TERREO".

El presente invento se refiere a un procedimiento de preparar cianuro de metales alcalinotérreos.

Estas combinaciones son adecuadas para gran variedad de usos, pues, por ejemplo, el cianuro cálcico es una fuente de que se dispone con facilidad para obtener ácido cianhídrico por descomposición cuando se expone a una atmósfera húmeda. Por consiguiente, la combinación es aplicable a usos tales como la fumigación para el control y exterminación de insectos.

24



165673

El cianuro cálcico se utiliza también en la industria minera, por ejemplo, en procedimientos para extraer metales de sus minerales. Los cianuros de bario y estroncio son de especial utilidad como agentes de cementación en baños salinos fundidos para el temple de superficie de artículos de hierro y acero.

El principal objeto de este invento es ofrecer un procedimiento por el cual los cianuros de metales alcalinotérreos pueden obtenerse fácilmente en forma virtualmente pura. Otro objeto es un procedimiento de producir los cianuros de metales alcalinotérreos que requiere solo un equipo sencillo y es de gran rendimiento. Otros objetos se verán a continuación.

Según el invento, se ofrece un procedimiento de producir un cianuro de metal alcalinotérreo, que comprende disolver un cianuro de metal alcalino en alcohol metílico, etílico o ambos, añadir un halogenuro de metal alcalinotérreo a la solución, y recuperar de esta última el cianuro de metal alcalinotérreo resultante. Con preferencia esta operación de recuperación subsiguiente a la adición del halogenuro de metal alcalinotérreo, se efectúa separando lo insoluble, tratando la solución con amoníaco, separando el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo precipitado resultante y desamonizando el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo para producir un cianuro de metal alcalinotérreo virtualmente puro.

Además, según el invento se ofrece un método cíclico de producir un cianuro de metal alcalinotérreo, que comprende disolver un cianuro de metal alcalino en alcohol metílico, etílico o ambos, añadir un halogenuro de metal alcalinotérreo a la solución, separar lo insoluble, tratar la solución con



1944

165673

5 amoniaco, separar el diamoniato de cianuro de metal alcalino-  
térreo precipitado resultante del líquido madre que contiene  
alcohol, amoniaco y cianuro de metal alcalinotérreo residual,  
desamonizar el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo  
para producir un cianuro de metal alcalinotérreo virtualmente  
puro, separar del líquido madre un alcohol virtualmente libre  
de amoniaco y volver dicho alcohol al ciclo.

10 Un procedimiento conveniente de realizar el mencionado  
ciclo de operaciones se representa en forma diagramática  
en la adjunta hoja de paso. Cuando el procedimiento se  
emplea para producir el cianuro de calcio, por ejemplo, un  
equivalente de mol de cianuro sódico se disuelve en una canti-  
dad suficiente de alcohol metílico virtualmente seco.

15 Un equivalente de medio mol de cloruro cálcico anhidro se aña-  
de despues lentamente a la solución alcohólica, con agitación  
continua y enfriando a una temperatura con preferencia infe-  
rior a 40° C. Tiene lugar una doble descomposición con la  
formación de un lodo que contiene cloruro sódico como mate-  
rial insoluble y cianuro cálcico en solución. El lodo se  
20 filtra, dejando en la torta de filtro el cloruro sódico y  
cualesquiera impurezas indeseables que puedan haber estado pre-  
sentes en los reactivos. La torta de filtro se puede lavar  
con alcohol metílico y las levaduras se pueden añadir al fil-  
trado. La solución alcohólica de cianuro cálcico es un lí-  
quido de color pajizo claro, que es bastante estable en re-  
25 poso, particularmente si se mantiene a bajas temperaturas.

En la forma preferida, se introduce luego amoniaco  
gaseoso seco en la solución de cianuro cálcico, con lo cual pre-



165673

cipita diamoniato de cianuro cálcico como un sólido cristalino, de blando grisáceo, fácilmente filtrable y de ligero matiz rosado. Debido al calor relativamente alto de la solución de amoniaco en alcohol metílico, es deseable enfriar la mezcla durante la amonización, con preferencia a temperatura inferior a 35° C, para evitar indebida descomposición anélmica y oscurecimiento del líquido.

En el presente procedimiento se prefieren reactivos secos o virtualmente anhidros, debido al hecho de que la humedad tiene tendencia a descomponer los cianuros de metal alcali-térreo, especialmente el cianuro cálcico, con la consiguiente disminución de rendimiento.

Cuando se dispone de amoniaco líquido anhidro, este material puede usarse con ventaja por la sencilla razón de que su adición en este punto tiende a mantener una deseable temperatura baja en el recipiente de precipitación.

Aunque el uso de hidróxido amónico tiene el inconveniente de que introduce agua, sin embargo, en el caso de hidróxido amónico concentrado, solo entrarán en el menstroc de reacción, pequeñas cantidades de agua, que no pueden determinar un insuficiente descenso del rendimiento final para ser por completo indeseable.

El lodo de diamoniato de cianuro cálcico se filtra despues y el diamoniato puede lavarse con alcohol metílico saturado de amoniaco. Cuando se lava así, el filtrado y lavaduras combinados que contienen alcohol metílico, amoniaco y cianuro cálcico residual se tratar con una combinación que, por doble descomposición con el cianuro cálcico residual, forma una



2 944 165673

combinación de calcio insoluble y un cianuro soluble. Las combinaciones que pueden usarse para este objeto son carbonatos, y en particular los carbonatos de metales alcalinos, por ejemplo, carbonato sódico, que se añaden al líquido madre con preferencia en solución acuosa. Luego se filtra la mezcla para separar el carbonato cálcico precipitado. El filtrado se carga en un alambique de destilación equipado con una columna fraccionante y un condensador. El alcohol y el amoníaco que salen de la columna fraccionante se condensan y se vuelven al ciclo por separado. El residuo de cianuro de metal alcalino acuoso se quita del alambique y puede someterse a procedimiento para obtener el cianuro en forma seca (virtualmente pura, y luego se vuelve al ciclo.

En la operación anterior, el líquido madre de la precipitación de diamoniato se trata así con objeto de tener presente un cianuro más estable, a saber, el cianuro sódico, del cual se puede destilar el alcohol. Cuando el líquido madre sin tratamiento se calienta a temperatura suficiente para separar el alcohol por destilación, tiene lugar una reacción entre el cianuro cálcico residual y el alcohol, formándose impurezas que pasan al destilado.

El diamoniato de cianuro cálcico se desamoniza luego por calor para producir el cianuro cálcico virtualmente puro, y el amoníaco desarrollado se vuelve al ciclo. Se necesita una temperatura de 200 a 230° C para la rápida separación del amoníaco. Son aplicables temperaturas comprendidas entre 180° y 325° C. Sin embargo, a las temperaturas más altas debe cuidarse de evitar la descomposición del cianuro cálcico. La des-



R. 1947

165673

amonización puede realizarse calentando el diamoniato en vacío parcial para evitar el contacto de aire y especialmente la humedad, y para facilitar la extracción del amoniaco desarrollado.

5 Una operación de gran importancia en el mencionado ciclo es el tratamiento del líquido madre del precipitado de diamoniato que implica la recuperación del alcohol y los reactivos de amoniaco. Es importante que el alcohol recuperado esté virtualmente libre de amoniaco cuando se vuelve al ciclo, porque se ha descubierto que un contenido de amoniaco mayor de uno por  
10 ciento aproximadamente impide en gran manera la disolución del cianuro cálcico de su interior. Por tanto, el volver al ciclo el líquido madre como tal disminuiría la eficiencia del procedimiento. Además, la separación del amoniaco por mero calentamiento del líquido madre no es satisfactoria, porque sobreviene  
15 descomposición azúlcica con formación de impurezas solubles en el mismo que disminuyen la calidad del producto final si dicho líquido se emplea en un ciclo subsiguiente. Como consecuencia, recuperando el cianuro, alcohol y amoniaco separadamente del líquido madre, se evita la interferencia de uno en otro o en el  
20 funcionamiento eficaz de todo el ciclo, al paso que al propio tiempo pueden usarse todos los valores en este u otros procedimientos.

#### E J E M P L O

25 2 moles de cianuro sódico (103.2 g. de NaCN a 95 %) se disolvieron en 1.400 cm<sup>3</sup> de alcohol metílico seco. 1 mol de cloruro cálcico (111 g de CaCl<sub>2</sub> anhidro de 14 mallas) se añadió lentamente a la solución de alcohol durante un periodo de 30 minutos con agitación continua y enfriamiento en baño de hie-

24



165673

lo para mantener la temperatura del líquido por debajo de  $30^{\circ}$  C.

El lodo resultante se agitó durante otros 30 minutos, luego se filtró, y la torta de filtro del cloruro sódico se lavó con

200 cm<sup>3</sup> de alcohol metílico seco. El filtrado y las lavaduras

5 combinados se trataron con 10 moles de amoníaco gaseoso a razón de 2 moles por hora, agitando y enfriando a temperatura de

unos  $20^{\circ}$  C. La suspensión resultante de cristales de diamoniato

de cianuro cálcico se filtró, y la torta de filtro se lavó

con 100 cm<sup>3</sup> de alcohol metílico seco frío, saturado de amoníaco.

10 El filtrado combinado con el líquido de lavado que contenía alcohol metílico, amoníaco y cianuro cálcico residual se

trató con solución acuosa de carbonato sódico al 5 % para convertir el cianuro cálcico en cianuro sódico. El carbonato cálcico

precipitado se separó por filtración, y el filtrado se cargó

15 en un alambique rectificador equipado con una columna fraccionante y un condensador. El alcohol metílico y el amoníaco

se destilaron de la mezcla dejando en el alambique el residuo de cianuro sódico acuoso. El alcohol metílico se condensó y

recuperó virtualmente libre de amoníaco. Este se recuperó luego

20 y se volvió al ciclo. El diamoniato de cianuro cálcico cristalino se calentó en vacío parcial durante 4 horas a temperatura de  $200$  a  $220^{\circ}$  C, y se recuperó el amoníaco desarrollado, El producto restante fué un polvo gris pálido que en el análisis contenía 97,8 % de cianuro cálcico.

De modo análogo pueden prepararse otros cianuros de

metales alcalinotérreos en forma virtualmente pura utilizando

los cloruros de metales alcalinotérreos, siendo de gran importancia separar el amoníaco al volver el alcohol al ciclo.

25

El producto restante fué un polvo gris pálido que en el análisis contenía 97,8 % de cianuro cálcico.

De modo análogo pueden prepararse otros cianuros de metales alcalinotérreos en forma virtualmente pura utilizando los cloruros de metales alcalinotérreos, siendo de gran importancia separar el amoníaco al volver el alcohol al ciclo.

El producto restante fué un polvo gris pálido que en el análisis contenía 97,8 % de cianuro cálcico.

De modo análogo pueden prepararse otros cianuros de metales alcalinotérreos en forma virtualmente pura utilizando los cloruros de metales alcalinotérreos, siendo de gran importancia separar el amoníaco al volver el alcohol al ciclo.

De modo análogo pueden prepararse otros cianuros de metales alcalinotérreos en forma virtualmente pura utilizando los cloruros de metales alcalinotérreos, siendo de gran importancia separar el amoníaco al volver el alcohol al ciclo.



246 165673

Cuando se usa alcohol etílico en lugar de alcohol metílico en el procedimiento, se necesita una cantidad mayor por la menor solubilidad en el mismo de los cianuros de metales alcalinotérreos.

5 La operación según se describe ofrece un procedimiento conveniente y seguro para producir cianuros de metales alcalinotérreos de alta calidad.

Aunque el invento se ha descrito con referencia especial a realizaciones específicas, debe entenderse que no se limita a las mismas, sino que debe interpretarse ampliamente y como únicamente restringido por la finalidad de las reivindicaciones anexas.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Los Estados Unidos el 10 de mayo de 1943, bajo el número 486.348, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto de Propiedad Industrial.

-o- N O T A -o-

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

1º - Un procedimiento de producir un cianuro de metal alcalinotérreo, caracterizado porque un cianuro de metal alcalino se disuelve en alcohol metílico, etílico o ambos, se



165673

añade a la solución un halogenuro de un metal alcalinotérreo y se recupera de la solución el cianuro de metal alcalinotérreo resultante.

5           2º - Un procedimiento de producir un cianuro de metal alcalinotérreo, caracterizado porque se disuelve un cianuro de metal alcalino en alcohol metílico, etílico o ambos, se añade a la solución un halogenuro de metal alcalinotérreo, se separa lo insoluble, se trata la solución con amoníaco, se separa el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo precipitado resultante y se desamoniza el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo para producir un cianuro de metal alcalinotérreo virtualmente puro.

15           3º - Un procedimiento cíclico de producir un cianuro de metal alcalinotérreo, caracterizado porque se disuelve un cianuro de metal alcalino en alcohol metílico, etílico o ambos, se añade a la solución un halogenuro de metal alcalinotérreo, se separa lo insoluble, se trata la solución con amoníaco, se separa el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo precipitado resultante del líquido madre que contiene alcohol, amoníaco y cianuro de metal alcalinotérreo residual, se desamoniza el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo para producir un cianuro de metal alcalinotérreo virtualmente puro, se separa del líquido madre un alcohol virtualmente libre de amoníaco, y se vuelve dicho alcohol al ciclo.

20           4º - Un procedimiento cíclico según se reivindica en el punto 3º., caracterizado porque se recupera el amoníaco del líquido madre, de la operación de desamonización, o de uno y otra, y el mismo se vuelve al ciclo.



5<sup>o</sup> - Un procedimiento cíclico según se reivindica en los puntos 3<sup>o</sup>., o 4<sup>o</sup>., caracterizado por el hecho de que antes de separar el alcohol virtualmente libre de amoniaco, se añade al líquido madre una combinación que, por doble descomposición con el cianuro de metal alcalinotérreo residual, forma una combinación de metal alcalinotérreo insoluble y un cianuro soluble, separándose dicha combinación insoluble de metal alcalinotérreo.

10 6<sup>o</sup> - Un procedimiento cíclico según se reivindica en el punto 5<sup>o</sup>., caracterizado por el hecho de que dicha combinación añadida es un carbonato de metal alcalino, con preferencia carbonato sódico.

15 7<sup>o</sup> - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 2<sup>o</sup> a 6<sup>o</sup>., caracterizado por el hecho de que el alcohol y el amoniaco son virtualmente anhidros.

8<sup>o</sup> - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 2<sup>o</sup> a 7<sup>o</sup>., caracterizado por el hecho de que el halogenuro de metal alcalinotérreo se añade a la solución alcohólica mantenida a una temperatura no superior a unos 40° C.

20 9<sup>o</sup> - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 2<sup>o</sup> a 8<sup>o</sup>., caracterizado por el hecho de que la solución se trata con amoniaco a temperatura que no excede de unos 35° C.

25 10<sup>o</sup> - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 2<sup>o</sup> a 9<sup>o</sup>., caracterizado por el hecho de que el diamoniato de cianuro de metal alcalinotérreo se desamoniza a temperatura comprendida entre 180 y 325° C.

11<sup>o</sup> - Un procedimiento según se reivindica en cual-



24 1944 165673

quiera de los puntos 2º a 10º., caracterizado por el hecho de que el alcohol y el amoniaco se evaporan del líquido madre, y de dichos vapores se condensa un alcohol virtualmente libre de amoniaco.

5 12º - Un procedimiento de producir un cianuro de metal alcalinotérreo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

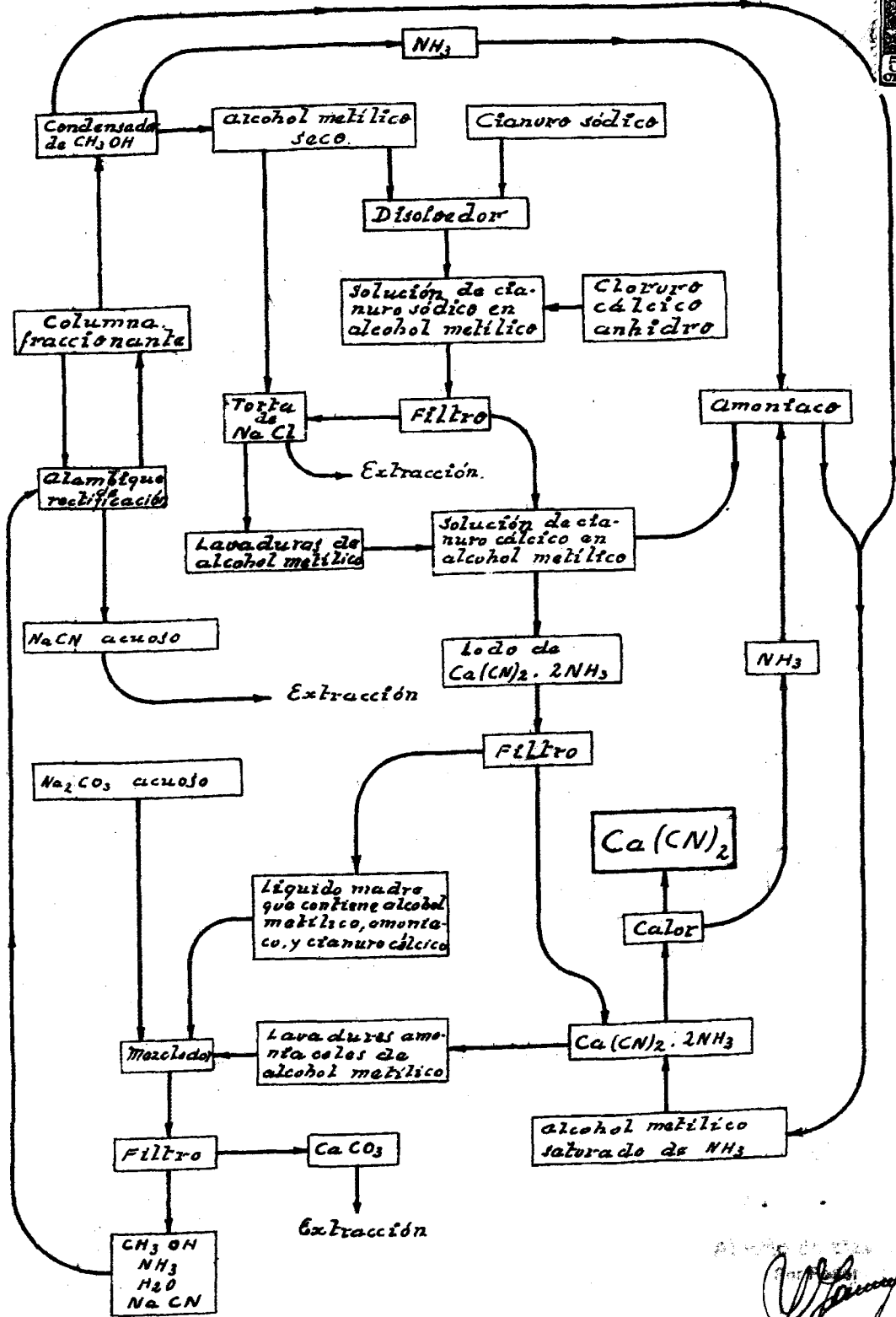
Madrid, 24 ABR 1944  
P. A.

Alberto de Elizaburu

For. Poder

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

Ch/



*[Handwritten signature]*