

P. 3.456 :

Case 10.140



26 1944

24 ABR 1944

165674

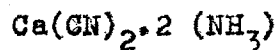
165674  
MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de American Cyanamid Company, entidad norteamericana,  
establecida en 30, Rockefeller Plaza, Nueva York; ESTADOS UNIDOS  
DE AMERICA, por

"UN PROCEDIMIENTO DE OBTENER DIAMONIATO DE CIANURO  
"CALCICO".

Este invento se refiere a un procedimiento de preparar  
diamoniato de cianuro cálcico, combinación que tiene la fórmula



Esta combinación ha sido descrita en forma bastante  
5 completa en numerosas publicaciones, por ejemplo, en la patente  
de los EE. UU. a Robert W. Poindexter, Jr., 1.596,120.

Esta combinación, aunque interesante e importante por  
sí misma, es especialmente valiosa por cuanto puede ser desamoni-

24



44

185674

zada fácilmente por calentamiento para dejar un cianuro calcico bastante puro.

5 El mismo cianuro calcico es importante por cuanto es una fuente de fácil acceso de ácido cianhídrico, bien por descomposición mediante ácido sulfúrico o por humedad. Este último procedimiento se utiliza en gran medida en la fumigación de árboles del género "Citrus" y similares, cereales, edificios habitados por seres humanos o roedores y para otros usos importantes tales como la minería, para el temple superficial y  
10 similares.

Hay hoy en el mercado un cianuro de calcio bruto conocido por "cianuro aero-brand", que es un producto de horno, obtenido por fusión de cianamida de calcio bruta, carburo de calcio y sal. Este producto contiene, además de cianuro de calcio, impurezas tales como cianamida de calcio, cal, sal, carburo, grafito y otros productos o subproductos de menor importancia.  
15

El principal objeto del presente invento es ofrecer un procedimiento sencillo y conveniente para la preparación del diamoniato que no necesita el uso de presión o equipo de alta  
20 temperatura.

El presente invento se basa en el descubrimiento de que el cianuro de calcio es soluble en alcohol metílico y alcohol etílico, y de que el diamoniato se puede precipitar fácilmente de dichas soluciones mediante amoniaco.

25 Aunque la solubilidad del cianuro de calcio en alcohol metílico y en alcohol etílico no es original del presente solicitante, sin embargo los que han trabajado anteriormente en este terreno han encontrado dificultades para recuperar el cianuro de



165674

5      calcio así disuelto, tales, por ejemplo, como en la evaporación del disolvente. No solo se presenta la descomposición azúlmica, sino que se obtiene un producto final que es difícil de filtrar y casi imposible de recuperar libre de los últimos vestigios del disolvente sin descomposición.

10      Sin embargo, el solicitante ha descubierto que el diamoniato se puede precipitar fácilmente de estas soluciones alcohólicas por la adición de amoníaco en forma de gas o de líquido o bien como su hidróxido. No obstante, debido al hecho de que el cianuro de calcio es bastante sensible al agua o a la humedad aunque sean formadas químicamente, introducidas en el medio de reacción en reactivos o de otro modo, la ausencia de las mismas es especialmente deseable. Por tanto, el presente procedimiento se realiza con preferencia empleando reactivos secos o virtualmente anhidros, porque las reacciones que tienen lugar no producen agua química, ventaja muy importante.

15      Según el invento, se ofrece un procedimiento de producir diamoniato de cianuro de calcio que incluye tratar una solución de cianuro de calcio en alcohol metílico, etílico o ambos con amoníaco, para precipitar diamoniato de cianuro de calcio; esta solución se obtiene con preferencia extrayendo un material bruto que contiene cianuro de calcio con alcohol metílico, etílico o ambos.

25      En la hoja de paso una fuente adecuada de cianuro cálcico puede ser el cianuro "aero-brand" arriba mencionado, aunque, evidentemente, el invento no se ha de restringir a esta fuente de  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ . Usando cianuro aero-brand como material de partida, solo es necesario extraer o agitar el mismo con alcohol metílico



165674

o etílico, virtualmente seco, durante un tiempo suficiente y en proporciones bastantes para obtener en el mismo una solución prudencialmente concentrada de cianuro de calcio.

5 Los otros ingredientes del cianuro aero-brand son virtualmente insolubles en estos alcoholes, y por consiguiente, despues de filtrar el mensturo, la solución alcohólica de cianuro de calcio pasa al través como el filtrado, dejando en la torta la mayor parte de las impurezas indeseables, Esta solución concentrada de cianuro de calcio es un líquido movable,  
10 ligeramente pajizo, que es bastante estable en reposo, particularmente si se mantiene a bajas temperaturas. Por esta razón es deseable que la extracción u operación de disolución tenga lugar a 0° C o cerca de ellos.

15 En la forma preferida, se introduce luego gas amoniacco seco en la solución de cianuro de calcio, despues de lo cual se precipita diamoniato de cianuro de calcio como un sólido cristalino de blanco grisáceo y fácilmente filtrable que tiene un ligero matiz rosado. Como es natural, se prefiere amoniacco anhidro, porque, como arriba se dice, la presencia de humedad  
20 tiene tendencia a descomponer cianuro de calcio con la consiguiente disminución del rendimiento.

Cuando se dispone de amoniaco líquido anhidro, este material puede usarse ventajosamente, por la sencilla razón de que su adición en este punto tiende a mantener una baja temperatura deseable en el recipiente de precipitación.  
25

Si bien el empleo de hidróxido amónico tiene el inconveniente de que introduce agua, en el caso de hidróxido amónico concentrado sólo entrarían en el mensturo de reacción peque-



24

44

165674

Las cantidades de agua, que no determinarían una disminución suficiente del rendimiento final para ser completamente indeseable. Sin embargo, es preferible el gas amoníaco.

5 Luego el lodo de diamoniato de cianuro de calcio en alcohol se filtra y se recoge el diamoniato.

10 Cuando el diamoniato se ha de usar para la producción de cianuro de calcio, el primero se puede someter sencillamente al calor, por ejemplo de 150 a 200° C, pero con preferencia entre 180 y 190° C, hasta que se han separado el alcohol residual y el amoníaco combinado. Esto normalmente necesita de una a cinco horas, según el tipo de equipo usado en este periodo.

Como resultado de esta operación de descomposición, el cianuro de calcio se produce como cristales de gris claro que se pueden usar en las artes como se desee.

15 E J E M P L O I

20 Se hizo un ensayo cualitativo mezclando una cantidad no pesada de cianuro aero-brand, que en análisis daba virtualmente 42 % de cianuro de calcio, con alcohol metílico anhidro en un recipiente enfriado en una mezcla de agua y hielo y dejándolo reposar una hora con frecuente agitación. Se vió al filtrar cierta descomposición. Al saturar el filtrado con gas amoníaco anhidro, se formó un precipitado cristalino de diamoniato de cianuro de calcio. Todo el menstuo se dejó en reposo toda la noche en una nevera. Por la mañana había tenido lugar una descomposición adicional, porque el líquido que sobrenadaba era de color obscuro. Los sólidos se filtraron sin dificultad y se calentaron durante virtualmente cuatro horas a temperatura de 180 a 190° C, para separar amoníaco combinado y al-



165674

cohol residual. En el análisis los sólidos contenían virtualmente 59 % de cianuro de calcio.

E J E M P L O 2

5 200 gramos de cianuro aero-brand virtualmente del análisis dado en el ejemplo 1, se agitaron con 500 cmo de alcohol metílico anhidro durante una hora, a temperatura de 0° C. La mezcla se filtró y el filtrado se saturó de gas amoníaco seco, después de lo cual un sólido cristalino virtualmente blanco precipitó de la solución que se filtró. Este diamoniato de cianuro de calcio se calentó luego lentamente a 75° C para separar el alcohol residual, y luego la temperatura se aumentó a 3200° C durante una hora, con lo cual resultó un sólido cristalino gris que dió virtualmente 62 % de cianuro de calcio en el análisis.

E J E M P L O 3

15 Se repitió el ejemplo 2, aunque empleando alcohol etílico anhidro en lugar de alcohol metílico. Como se sabía que el cianuro de calcio bruto contenía virtualmente 14 % de cal, se añadió una cantidad equivalente de ácido cianhídrico para reaccionar con él, con la esperanza de que esto constituiría el rendimiento final. La solución de cianuro de calcio en alcohol etílico se filtró, y el filtrado se gasificó con amoníaco anhidro. El diamoniato se recogió, se lavó con etanol frío saturado con amoníaco, y se desamonizó como antes. No se observó aumento importante en el contenido de cianuro de calcio en el producto final, tal vez porque el agua química formada como resultado de la reacción entre la sal y el HCN contrarrestaba toda ganancia posible.

En vista de lo anterior, se ha demostrado claramente



165674

quene el diamoniato se puede precipitar con facilidad de soluciones de cianuro de calcio en metanol y etanol. Esto, sin embargo, forma un método muy conveniente de realizar la reacción de manera sencilla y sin recurrir a equipo complicado o voluminoso.  
5 El diamoniato, cuando se produce en condiciones controladas, es fácilmente filtrable y se puede desamonizar sin dificultad para producir un cianuro de calcio de mejor calidad que el material de partida.

10 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 solo restringido por el objeto de las reivindicaciones anexas.

15 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 13 de febrero de 1943, bajo el número 475.749, 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 obtener diamoniato de cianuro



165674

nuro cálcico, caracterizado por tratar una solución de cianuro cálcico en alcohol metílico, etílico o ambos con amoniaco, para precipitar diamoniato de cianuro cálcico.

5           2º - Un procedimiento de obtener diamoniato de cianuro cálcico, caracterizado por extracción de un material bruto que contiene cianuro cálcico con alcohol metílico, etílico o ambos, para producir una solución de cianuro cálcico y tratar dicha solución con amoniaco para precipitar diamoniato de cianuro de calcio.

10           3º - Un procedimiento según se reivindica en el punto 2º., caracterizado porque se separa lo insoluble de dicho material bruto.

15           4º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado por filtrar el diamoniato de cianuro de calcio precipitado, y separar del mismo el alcohol residual.

20           5º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que el amoniaco es líquido o gaseoso, con preferencia este último, y la solución se satura de él.

            6º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que el amoniaco es virtualmente anhidro.

25           7º - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado por el hecho de que el alcohol disolvente es virtualmente anhidro.

            8º - Un procedimiento de obtener diamoniato de cianuro cálcico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede,



24 44

165674

representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 24. ABR. 1944

P. A.

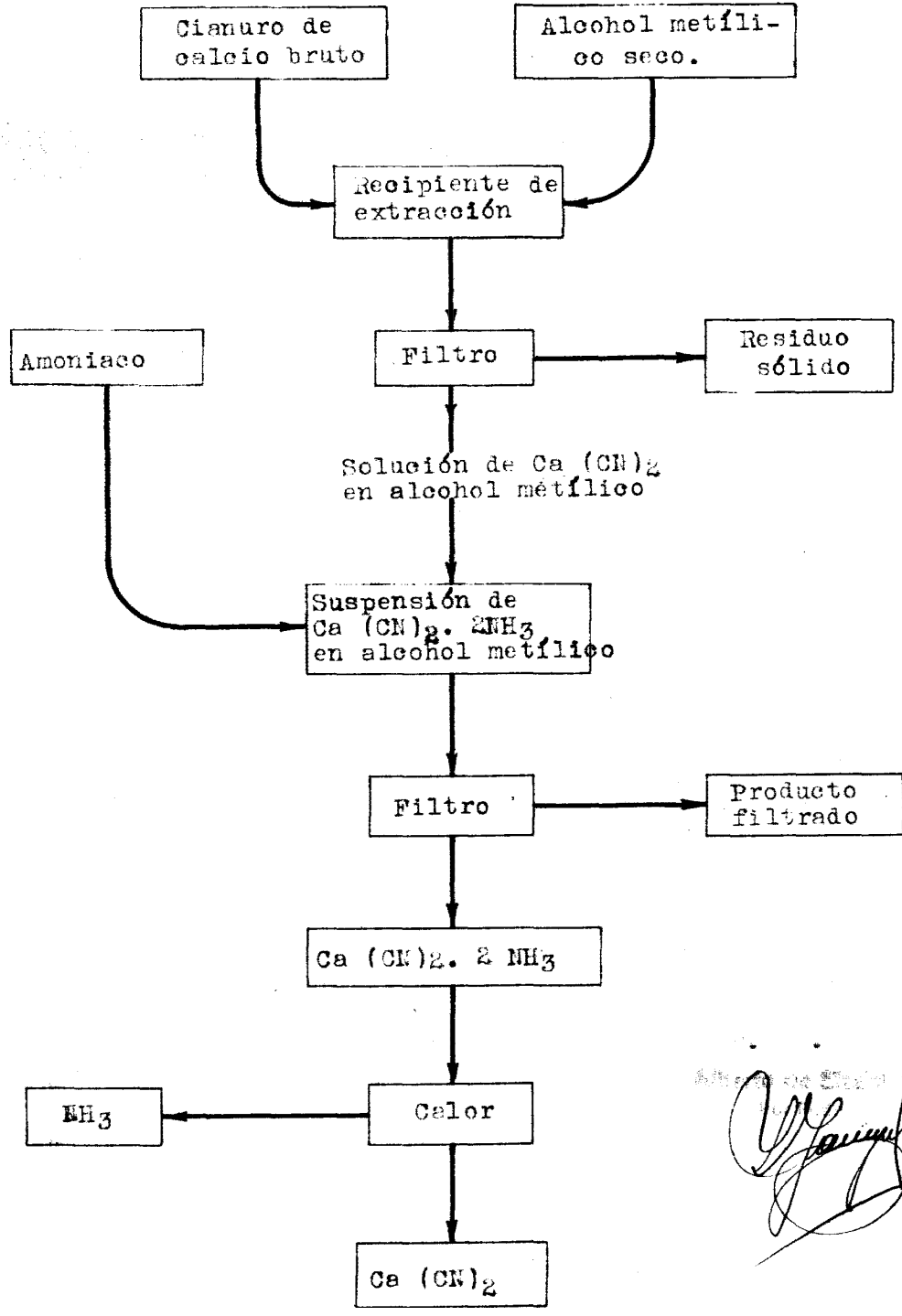
Alberto de Elizaburu

Por Poder

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL



165874



*[Handwritten signature]*