

336377

22...



memoria descriptiva

CLASE DE REGISTRO PATENTE DE INVENCION, por veinte años en España

NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE D. Werner Freyberg
- de nacionalidad alemana -

RESIDENCIA Y DOMICILIO Kirschhausen über Heppenheim (Alemania)
Am Weissenberg, 33

OBJETO " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE FOSFURO DE MAGNESIO "

PRIORIDAD: Solicitud patente alemana F 48.910 IVa/12i del día 7 de Abril de 1966.

INVENTOR: D. Wolfgang Friemel; de nacionalidad alemana.



22

338377

- 1.-

1

El presente invento se refiere a un procedimiento de fosfuro de magnesio a partir de magnesio y fósforo rojo.

5

En los últimos decenios la fosfamina, principalmente como medio de gasificación para la desinfección de cereales y de una serie de productos alimenticios, ha alcanzado cada vez más importancia. También para combatir roedores en el campo libre se emplea la fosfamina. También puede servir de material de partida para la síntesis de

10

compuestos organo-fosfínicos.

Como el gas puro concentrado, sin embargo, a causa de su extremadamente gran auto-inflamabilidad es difícil de manipular, para su producción se emplean principalmente los fosfuros fácilmente descomponibles bajo la influencia de humedad de los metales alcalino-térreos y de los metales

15

térreos. Para este objeto entran en consideración esencialmente sólo fosfuro de calcio, fosfuro de magnesio y fosfuro de aluminio. Mientras que el fosfuro de calcio sirve casi exclusivamente para combatir los roedores en el campo

20

libre, hasta ahora para el gaseado de reservas de cereales y productos alimenticios atacados por plagas se empleaba principalmente fosfuro de aluminio. Pero precisamente para este fin de utilización es especialmente deseable la desgasificación rápida y completa del fosfuro, pero el fosfuro

25

de aluminio sólo cumple esta exigencia incompletamente. Por una parte, para el desprendimiento sin residuos de la fosfamina a 20°C y con contenido medio de humedad del aire



22

338377

- 2.-

1

se requiere un plazo de tiempo de 3 a 5 días, por otra parte queda un residuo de 2 - 3% de fosforo de aluminio. Este último se produce por inclusiones en los cristales de oxihidrato de aluminio, que crecen durante la reacción con humedad. El fosforo de aluminio incluido de esta manera sólo puede descomponerse totalmente por ácido caliente.

5

Todos estos inconvenientes no los tiene el fosforo de magnesio. En condiciones comparables ya se desgasifica en el plazo de 12 - 24 horas casi totalmente. Los valores de residuo están situados por 1 a 2 potencias de decenas más profundamente que en el fosforo de aluminio. Tampoco están incluidas aquí fijamente las reducidas cantidades residuales de fosforo, sino que se desgasifican continuamente al contacto constante con la humedad.

10

15

El fosforo de magnesio, por lo tanto, podría designarse caso como ideal medio de gasificación para cereales y productos alimenticios. El que hasta ahora, no obstante a todo ello, no hubiera tenido gran importancia práctica, se debe ante todas las cosas a considerables dificultades técnicas en la preparación, especialmente de grandes cantidades de esta sustancia.

20

25

Si bien se describe en la memoria de la patente alemana nº 923.999 cómo puede prepararse entre otros también fosforo de magnesio en base de reacciones aluminotérmicas entre sales fosfóricas de los elementos alcalino térreos y metales fácilmente oxidables como aluminio, magnesio por inflamación de las mezclas directamente en el lugar de uti-



22

338377

1
5
10
15
20
25

lización; sin embargo, este procedimiento sólo se refiere a la preparación de cantidades mínimas, que están encerradas en cartuchos. El procedimiento naturalmente sólo es ejecutable al aire libre. A mayor escala, por ejemplo, en el interior de silos de grano no podría permitirse la ejecución de tal procedimiento, a causa del fuerte peligro de incendio.

Otros procedimientos conocidos para la preparación de fosfuro de magnesio se basan generalmente en la reacción de fosfuros de metales pesados con magnesio metálico y tienen lugar solo al calentar las mezclas a 300 - 500°C, condicionando por lo tanto la aplicación de energía térmica. En estos procedimientos es inevitable que en las mezclas producidas, al lado de fosfuro de magnesio formado, puedan encontrarse todavía cantidades considerables de fosfuros de metales pesados sin descomponer, de metales pesados y de sus óxidos. Estos compuestos, sin embargo, en su mayor parte son extremadamente tóxicos. Así, por ejemplo, el fosfuro de cinc, recomendado como material de partida en la memoria de la patente alemana 1.035.396, se utiliza en gran volumen como raticida. Por razones de la higiene de los alimentos, por ello un fosfuro de magnesio impurificado de esta manera, jamás puede ponerse en contacto con los alimentos a gasear y por ello se excluye totalmente para este importante fin de utilización.

Como aclaran también las indicaciones en la memoria de la patente alemana 736.700, además el fosfuro de magnesio obtenido de tal manera no tiene un contenido porcentual



221

338377

- 4.-

1

muy alto. Precisamente para los gaseados de productos alimenticios, sin embargo, se requeriría un fosfuro de magnesio de alto valor porcentual, ya que también los productos de reacción inocuos en sí que quedan después de la desgasificación del fosfuro puro, en el sentido de la legislación sobre productos alimenticios, son impurezas y por ello deberían mantenerse lo más bajas posibles. De la misma memoria de patente puede deducirse también el hecho conocido de que la reunión de magnesio y fósforo transcurre de un modo fuertemente exotérmico y bajo gran violencia, teniendo lugar la reacción al reunirse cantidades mayores, incluso a modo de explosión y tampoco se amortigua considerablemente por medio de medios diluyentes como óxido de magnesio, carbonato de magnesio y cloruro amónico etc. Ensayos propios confirman estas indicaciones.

15

El objeto del presente invento, por lo tanto, es la creación de un procedimiento según el cual puede prepararse un fosfuro de magnesio de alto valor, en lo posible al 60 hasta 80%, que tampoco tiene ninguna clase de mezclas tóxicas, sin utilización de energía térmica y sin aparatos complicados, también en grandes cantidades, en lo que la reacción debe amortiguarse fuertemente y debe impedirse un curso a modo de explosión.

20

El procedimiento según el invento para la preparación de fosfuro de magnesio a partir de magnesio y fósforo rojo se caracteriza ahora porque a la mezcla de reacción de magnesio con fósforo rojo se le agrega mezclando por lo me-

25



338377

1 nos una materia no tóxica, de acción flegmática que por modificación física y/o química puede enlazar por lo menos temporalmente una parte del calor de reacción producido.

5 En una forma de ejecución preferente del invento deberá utilizarse como material de acción flegmática un polvo voluminoso molido con la máxima finura que existe en el mercado bajo la designación de "leve" o "muy leve" (levísimo).

10 Para esta forma de ejecución es especialmente adecuado un polvo de un óxido de elemento alcalino-térreo o un carbonato del mismo o un ligero jabón metálico, preferentemente de un metal alcalino-térreo, como por ejemplo, estearato de magnesio o estearato de calcio. Se prefiere especialmente óxido de magnesio, carbonato de magnesio, estearato de magnesio o estearato de calcio. Naturalmente que pueden utilizarse extraordinariamente bien igualmente mezclas
15 de estos materiales.

20 Los materiales obtenibles en el mercado bajo la designación de "leve" o "levísimo" se diferencian claramente en el peso por litro de tales sustancias respecto a las materias de esta clase ofrecidas en forma usual, lo que se deduce de la siguiente tabla.

Nombre del material	Clase del material	
	pesado	ligero
Oxido de magnesio	775 g/l	150 g/l
25 Carbonato de magnesio	590 "	85 "
Carbonato de calcio	770 "	330 "
Estearato de magnesio	-	180 "
Estearato de calcio	-	130 "

22 MAR 1947



- 6.-

338377

1

Los polvos utilizados "leves" o "levísimos" poseen como peso de vertido, por debajo de 350 gramos por litro, preferentemente por debajo de 200 gramos por litro. Naturalmente depende el peso óptimo de vertido, del polvo especialmente empleado. Por simples ensayos, sin embargo, pueden determinarse las condiciones óptimas para ejecutar la reacción.

5

10

En una segunda forma de ejecución preferente del invento se emplean como materiales no tóxicos de acción flegmática hidrocarburos líquidos o sólidos preferentemente saturados como parafina o aceite de parafina. Es ventajoso utilizar el aceite de parafina junto con una materia sólida, como por ejemplo óxido de magnesio, por el que se absorbe o bien forma con el mismo una mezcla fácil de manipular.

15

20

En otra forma de ejecución del presente invento se utiliza una materia sólida, que posee un punto de fusión por debajo de 100°C. Es especialmente adecuado cloruro de calcio desecado, cloruro de magnesio o cloruro de aluminio, así como cloruro sódico, cloruro potásico, carbonato sódico, carbonato potásico o mezclas de estas materias.

25

En el procedimiento según el invento para la preparación de fosfuro de magnesio a partir de magnesio y fósforo rojo los participantes en la reacción se emplean adecuadamente en una relación aproximadamente estequiométrica. La reacción se ejecuta adecuadamente en recipientes de reacción en forma de crisoles o cubetas y la reacción se inicia por inflamación eléctrica o astillas incandescentes, masas

22 Mar. 1967



- 7.-

338377

1

inflamadoras o semejantes. La cantidad de material de acción flegmática, que se agrega, no tiene ninguna importancia decisiva, pero se considera como más favorable una adición de 5 - 60% lo que, sin embargo, depende de la clase del material agregado. Una participación más alta de materias aditivas por encima de 50% en general no es desfavorable, pero produce un fosfuro de magnesio menos puro. Una participación de peso de 10 - 30% de material de acción flegmática, o de materiales de esta clase se prefiere generalmente.

5

10

El mecanismo de acción de los materiales de acción flegmática agregados según el invento no se conocen todavía exactamente. Según los resultados hasta ahora presentes, parece residir la actividad de la adición en dos diferentes efectos individuales. Especialmente en el empleo de materiales aditivos "leves" respectivamente "levísimos" por el volumen de vertido considerablemente mayor se produce una especie de efecto de dilución, de modo que las partículas en reacción de fósforo y magnesio están más alejadas entre sí. A esto se añade que las partículas en reacción se envuelven por las partículas de los materiales aditivos, de modo que se produce un blindaje recíproco.

15

20

25

Como la reacción entre magnesio y fosfuro rojo es fuertemente exotérmica y puede producirse una reacción extremadamente rápida no es sorprendente que el curso de la reacción sin aditivos muy frecuentemente adopte una manifestación a modo de explosión. Una parte del calor de reacción producido, sin embargo, puede absorberse en forma de ental-

22 M.



338377

-8.-

1

1 pia de fusión de los materiales adicionados, y/o determina -
dos materiales de adición experimentan durante las tempera-
turas que se manifiestan durante la reacción, una descompo-
sición de curso endotérmico. El calor de reacción liberado
5 sirve, por lo tanto, por lo menos en parte, para aumentar
la entalpia de los materiales de acción flegmática agregados,
porque las entalpías en los procesos de fusión o en reaccio-
nes endotérmicas tienen un signo positivo, de modo que puede
evitarse un exceso de calentamiento en la forma de reacción
10 y por ello un curso a modo de explosión. La adición de ma-
teriales que por lo menos pueden enlazar la tonalidad de ca-
lor positiva de la reacción parcialmente, en una reacción de
curso exotérmico, representa en sí una medida conocida y
usual. En el presente caso, sin embargo, debe considerarse
15 como extraordinariamente sorprendente que en la preparación
de fosfuro de magnesio a partir de magnesio y fósforo rojo,
por medio de materiales de acción flegmática pueda conseguir
se una reacción de transcurso tranquilo y uniforme. Hasta
ahora se tenía la opinión de que la reacción ejecutada según
20 el invento, en todo caso tenía que transcurrir explosivamen-
te y tampoco podría regularse por la utilización de un medio
de dilución.

Frente a los procedimientos conocidos para la pre-
paración de fosfuro de magnesio, sin embargo, se alcanzan
25 todavía otros progresos técnicos. En la utilización de ma-
teriales aditivos "leves" o "levísimos" las mezclas de reac-
ción, a consecuencia de la finura de grano de todos los par-



22

338377

1

ticipantes en la reacción y del volumen relativamente grande se portan en su conducta de flujo casi como líquidos, lo que trae consigo ventajas especiales al mezclar y más tarde al llenar la mezcla en los recipientes de reacción.

5

Además, según el invento, según se desée, puede producirse un fosfuro de magnesio, bien sea duro, de trozos gruesos, o bien esponjoso, fácil de triturar. Así, por ejemplo, en una participación de 10 - 20% de peso de óxido de magnesio, cloruro de calcio o cloruro sódico, se produce un fosfuro de magnesio duro como la piedra, verdoso-negro, cristalino. Si se añade a los mencionados materiales de acción flegmática, por el contrario, una pequeña parte de carbonato de calcio "leve" o carbonato de magnesio "levísimo" se obtiene un fosfuro de magnesio casi verde claro, muy suelto, fácilmente triturable.

10

15

Los rendimientos de los productos de reacción obtenidos, están situados en la mayoría de los casos entre 90 y 100%. Por lo tanto, no se presentan considerables pérdidas por combustión o por expulsión de las materias participantes. La participación analíticamente determinable del fosfuro de magnesio formado, según la clase y el tanto por ciento del material de acción flegmática agregado, está situada entre 60 y 80%.

20

25

Además se ha encontrado que la violencia de la reacción puede disminuirse adicionalmente y el rendimiento puede incrementarse considerablemente, cuando se efectúa la reacción bajo exclusión de oxígeno, es decir también de

20



338377

- 10.-

1

aire. Para ello es suficiente ya la colocación suelta de una tapa. Por cierto que se comprobó que, a la elevada temperatura de reacción, el fosfuro de magnesio formado sigue reaccionando con el oxígeno del aire, formando fosfato de magnesio, siendo éste un hecho que hasta ahora tampoco se

5

había descrito.
Los siguientes ejemplos sirven para la explicación del procedimiento según el invento.

Ejemplo 1

10

115 g de polvo de magnesio se mezclan íntimamente con 85 g de fósforo rojo, 40 g de óxido de magnesio leve y 10 g de carbonato de magnesio levísimo y se inflaman en el recipiente de reacción abierto. La mezcla reacciona violentamente con llama blanca, pero la reacción no adquiere ningún curso a modo de explosión. Rendimiento: 150 g = 60%, contenido de Mg_3P_2 . 65%.

15

Ejemplo 2

20

1,84 kg de polvo de magnesio, 1,36 kg de fósforo rojo y 0,8 kg de óxido de magnesio leve, después de mezcla íntima se inflaman eléctricamente en recipiente de reacción cubierto. La reacción transcurre de un modo extremadamente tranquilo. Resulta un fosfuro de magnesio granulado verde oscuro.

Rendimiento: 3,9 kg = 98%, contenido de Mg_3P_2 = 61%.

25

Ejemplo 3

1,84 kg de polvo de magnesio y 1,36 de fósforo rojo se mezclan bien con 0,64 kg de óxido de magnesio leve



22

338377

1

y 0,16 kg de carbonato cálcico leve y se inflaman eléctrica-
mente en un recipiente de reacción cubierto. La formación
de fosfuro transcurre con reacción uniforme tranquila.

5

El fosfuro verde claro formado está suelto y pue-
de triturarse muy fácilmente.

Rendimiento: 3,85 kg = 97%, contenido de Mg_3P_2 = 68%.

Ejemplo 4

10

2 kg de polvo de magnesio, 1,6 kg de fósforo rojo
y 400 g de cloruro cálcico deshidratado pulverizado se mez-
clan lo más rápidamente posible y se inflaman en un recipien-
te de reacción cubierto. La reacción no es excesivamente
violenta. El fosfuro producido es de dureza de piedra y de
color verdinegro. El aspecto del fosfuro es parcialmente
granítico.

15

Rendimiento: 3,6 kg = 90%, contenido de Mg_3P_2 = 80%.

Ejemplo 5

20

2 kg de virutas de magnesio finas, 1,6 kg de fós-
foro rojo se mezclan bien con 400 g de carbonato sódico y
se inflaman en recipiente de reacción cubierto. El fosfuro
producido tiene un color castaño.

Rendimiento: 3,6 kg = 90%, contenido de Mg_3P_2 = 77%.

Ejemplo 6

25

400 g de óxido de magnesio leve se mezclan con
160 g de aceite de parafina hasta que el líquido esté bien
absorbido. Seguidamente esta mixtura se sigue mezclando
todavía durante largo tiempo con 1,92 kg de polvo de magne-

22 MAR 1957



338377

1

sio y 1,52 kg de fósforo rojo. Después de la inflamación, la reacción transcurre en el recipiente de reacción cubierto con violencia mesurada. El fosfuro tiene un aspecto negro cristalino.

5

Rendimiento: 3,5 kg = 88%, contenido de Mg_3P_2 = 75%.

Ejemplo 7.

2 kg de polvo de magnesio grueso, 1,6 kg de fósforo rojo y 400 g de estearato de magnesio se mezclan e inflaman en un recipiente de reacción cubierto, sólo semi-llenado. Resulta un producto de reacción verdinegro suelto.

10

Rendimiento: 3,4 kg = 85%, contenido de Mg_3P_2 = 75%

Ejemplo 8

8 kg de polvo de magnesio, 6 kg de fósforo rojo y 6 kg de óxido de magnesio leve se mezclan cuidadosamente en un mezclador de tambor por lo menos durante 30 minutos.

15

La inflamación en el recipiente de reacción cubierto con una capa pesada se efectúa mejor eléctricamente mediante una espiral incandescente. Después de pocos minutos ha terminado la reacción tranquila y uniforme. El producto de reacción es gris-verdoso.

20

Rendimiento: 19,2 kg = 96%, contenido de Mg_3P_2 = 62%

25

N O T A . -
=====

La presente patente de invención, comprende las siguientes reivindicaciones:

338377



- 13.-

1 1.- Procedimiento para la preparación de fosforo de mag-
nesio a partir de magnesio y fósforo rojo, caracterizado por
que a la mezcla de reacción de magnesio con fósforo rojo se
le agrega mezclando por lo menos una materia no tóxica de
5 acción flegmática, que por modificación física y/o química
es capaz de enlazar una parte del calor de reacción produci-
do por lo menos temporalmente (incremento de entalpia).

 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque como materia de acción flegmática se emplea un
polvo leve o levísimo con un peso de vertido por debajo de
10 aproximadamente 350, con preferencia por debajo de unos 200
gramos por litro.

 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, ca-
racterizado porque como materia de acción flegmática se em-
plea un polvo de un óxido o de un carbonato alcalino térreo
15 o de un jabón metálico o mezcla de tales materias.

 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, ca-
racterizado porque como materia de acción flegmática se em-
plea óxido de magnesio, carbonato de magnesio, un estearato
alcalino-térreo, preferentemente estearato de magnesio y/o
20 estearato de calcio o mezclas de tales materias.

 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-
zado porque como materia de acción flegmática se utiliza to-
tal o parcialmente un hidrocarburo sólido líquido, preferen-
temente saturado, como parafina o aceite de parafina.

25 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, ca-
racterizado porque como materia de acción flegmática se em-
plea una mezcla de aceite de parafina con un óxido, carbona-
to o estearato alcalino térreo.



22 MAR 1967

338377

- 14.-

1

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como materia de acción flegmática se emplea total o parcialmente una sustancia inorgánica inerte, con un punto de fusión por debajo de 1.000°C, preferentemente cloruro de secado de calcio, magnesio, aluminio, o cloruro sódico, potásico, carbonato sódico, carbonato potásico o mezclas de tales materias.

5

10

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la materia o las materias de acción flegmática se emplean en una cantidad de 5 a 60%, preferentemente de 10 a 30%, referida a la totalidad de la mezcla.

9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción se ejecuta con exclusión de oxígeno.

15

10.- Procedimiento para la preparación de fosfuro de magnesio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de catorce hojas foliadas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 MAR. 1967

20

CARLOS ROEB

25