KRALJEVINA SRBA, HRVATA I SLOVENACA

UPRAVA ZA ZASTITU INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 62 IZDAN 1. SEPTEMBRA 1925.

PATENTNI SPIS BROJ 3097.

Dr. Thomas Ewan, Glasgow, Engleska.

Poboljšanje u tretiranju amalgama alkalnih metala a naročito u vezi sa proizvodjenjem alkalnih metala.

Prijava od 27. marta 1924. Važi od 1. avgusta 1924.

Pravo prvenstva od 3. aprila 1923. (Engleska.)

Ovaj se pronalazak odnosi na izvesno poboljšanje u proizvodnji alkalnih metala.

Prema ovom mom pronalasku, ja elektrolišem neki vodeni rastvor kakve alkalne soli sa katodom od žive, i ja izdvajam alkalni metal iz dako dobijenog amalgama, pomoću tečnog anhidričnog amonijaka. Moj se pronalazak, dalje, sastoji u postupku za izdvajanje natrijuma (ili ma kojeg drugog metala) u metalonm stanju iz amalgama, naročito iz vrlo jako razblaženih amalgama, upotrebljavajući amalgam kao anodu u elektrolizi neke interne elektrolitične tečnosti na niskim temperaturama, t. j. na temperaturama nižim od 100° C. Najradije upotrebljavane granice jesu izmedju —30° C i +30°C, koje su daleko ispod onih, koje se upotrebljnvaju prilikom elektrolize stopljenih soli. Rastvoreni agenas, koji ja najradije upotrebljavam jeste tečan anhidrični amonijak, ali ovaj pronalazak nije ograničen na njega, već se i drugi rastvorni agensi mogu upotrebljavati, samo ako je takav rastvor inertan u pogledu natrijuma ili ostalih alkalnih metala, t. j. rastvor ne sme reagirati sa oslobodjenim natrijumom ili alkalnim metalima u granicama, koje bi sprečile izdvajanje metala. Tečan metilamin je primer za drugi solvent-rastvorni agenas. Mnoge organske tečnosti ne smeju se upotrebljavati, pošto reagiraju sa natrijumom ili drugim alkalnim metalima. Soli u rastopljenom stanju ne mogu se takodje upotrebljavati usled toga, što su im tačke topljenja obično vrlo visoke.

Elektrolit može biti ma koja natrijumova so (ili so ma kojeg drugog alkalnog metala) kola je rastvorena u rastvarajućem agnesu, koji je inertan u pogledu na natrium (ili drugi alkalni metal) na primer natrijum cijanid (ili cijanid drugih alkalnih metala).

Pronalazak ubraja u sebe upotrebu izvesnih rastvora u kojima su alkalni metali bitno nerastvorni, ali koji se mogu upotrebiti radi njegovog izdvajanja iz amalgama. Metali mogu biti izdvojeni, na taj način, i u metalnom stanju, ali rastvori u tečnom rastvarajućem agensu mogu se izdvajati neprestano, radi davanja metala isparavanjem. Na taj način ceo proces izdvajanja može se učiniti besprekidnim.

Pronalazak ubraja u sebe i jedan podesan aparat, koji je saobrazan sa zahtevima.

Moji su me eksperimenti naveli do zaključka da se rastvori alkalnih metalnih soli u tečnom anhidričnom amonijum hidratu mogu podeliti na tri grupe:

1.) Oni rastvori, u kojima se odgovarajući metal može rastvoriti; rastvor se može, ali ne mora, sastojati iz dva oblika ili faze.

2.) Oni rastvori, u kojima je metal nerastvoran ili vrlo slabo rastvoran i sa kojima može postojavati u obliku rastvora metala u tečnom amonijaku, slobodnom ili skoro slobodnom od raznih soli.

3.) Oni rastvori, u kojima je metal bitno nerastvoran i u kojima može postojavati u čvrstom obliku.

Kada se lako rastvorljiva so natrijumova, na primer, dodaje u stalno povećavajućim se

količinama rastvoru natrijuma u tečnom amonijaku, brzo će se dospeti do jedne tačke, kada se rastvor razdvaja u dva potpuno odvojena sloja, od kojih je donji sloj sastavljen od rastvora natrijumove soli u amonijaku i jedva primetne količine natrijuma, dok je gornji sloj sastavljen od bitno celokupne količine natrijuma rastvorenog u amonijaku bez i malo rastvorene soli. Dalje pojačavanje koncentracije soli povećava i koncentraciju natrijumovog rastvora radi ravnoteže i to sve dok se ne dostigne tačka zasićenosti. Posle ove granice, izvadja se čvrst natrijum.

Rastvori, koji pripadaju prvoj grupi (oni rastvori u kojima se metal više ili manje rastvora) vrlo slabe su vrednosti za proizvodnju metala prema mome pronalasku, pošto se ti metali, kada se stvore na katodi, odmah rastvaraju u elektrolitu i odatle se izdvajaju odilazeći u živinu anodu. Dalje, ako bi nešto metala i ostalo nerastvoreno, morao bi se izdvojiti iz elektrolišućeg suda zajedno sa elektrolitom radi docnijeg izdvajanja naročitim putem i postupkom, što se smatra kao vrlo nekorisna manipulacija i otežavanje. U koliko se više ovi rastvori približuju granici, koja ih razdvaja od grupe broj dva, u toliko se gube gornje primedbe. Kada se upotrebljavaju jako razblaženi rastvori, onda ja najradije upotrebljavam kakvu diafragmu, da bi se time sprečio direktan dodir natrijuma u rastvoru sa živom.

Rastvori iz druge grupe (oni iz kojih se alkalni metali izdvajaju skoro potpuno u obliku rastvora u amonijaku), vrlo se dobro daju upotrebiti kao elektroliti u cilju ovog pronalaska. Metalni rastvor pliva po površini rastvora soli i time se vrlo dobro drže razdvojeni od anodnog amalgama. I kako su tečni, to se vrlo lako daju izdvojiti iz elektrolitičnog suda te se metal može lako da dobije u čistom stanju prostim isparavanjem amonijaka.

Granice koncentracije, izmedju kojih se mogu obrazovati dva oblika rastvora, variraju prema temperaturi i kako su slabiji rastvori jako obojeni, nedostajanje jednakosti može se vrlo lako utvrditi analizom primeraka uzetih sa dna i sa površine tečnosti. Upotrebljavajući, na primer, natrijum cijanid, na —26°C, granice, izmedju kojih se mogu obrazovati gornji slojevi, leže izmedju 3% i 44% natrijum cijanida, ili 44 delova natrijum cijanida na 100 delova rastvora. Pri proizvodnji natrijuma elektrolišući taj rastvor sa natrijum amalgamom kao anodom, najbolji se rezultati dobijaju izmedju 28% i 41% natrijum cijanida u rastvoru. Ispod 17% skoro postaje neminovno da se upotrebi kakva diafragma, da bi se sprečio dodir izmedju rastvorenog natrijuma i amalgama. Natrijum, dobijen na taj način, obično sadrži nešto malo cijanida, a naročito ako je koncentracija cijanida dosta slaba.

Iznad 41% promene u tečnom amonijaku mogu prouzrokovati slaganje čvrstog metala, natrijuma.

Rastvori iz treće grupe takodje su podesni, ma da slaganje čvrstog metala, sa težnjom da obrazuje granaste kristalne formacije i izdvajanja čvrstog metala iz suda, koji je zbog isparljive osobine rastvora zatvoren hermetički, prestavljaju teškoće kojih nema kada se metal proizvodi u obliku tečnog rastvora.

Broj soli natrijuma ili drugih alkalnih metala, koje su podesne da se upotrebe kao elektrolitni rastvori, vrlo je ograničen. Najveći deo njih ili su potpuno nerastvorne ili vrlo malo rastvorne u amonijum hidratu, tako da se rastvori mogu pripremiti samo za prvu grupu. Natrijum hloridi i bromidi daju rastvore samo za prvu grupu.

Druge soli, koje su dovoljno rastvorene, ne mogu biti upotrebljene usled toga što nisu interne, t. j. one reagiraju sa oslobodjenim natrijumom, ili kojim drugim alkalnim metalom, i za primer se mogu navesti nitrati i tio-cijanidi.

Natrijum cijanid i natrijum jodid dovoljno su rastvorni da mogu da dadu rastvore iz druge ili treće grupe. Oni ne reagiraju sa natrijumom u prisustvu tečnog amonijaka i rastvori su vrlo dobri sprovodnici elektriciteta, ali ja pretpostavljam cijanid, pošto ne postoji opasnost da se obrazuju eksplozivni proizvodi u izvesnim slučajevima što se dešava ako se upotrebljava jodid.

Amalgam alkalnog metala može biti ma koje jačine, ali se pretpostavljaju vrlo razblaženi, tečni amalgami, koji se vrlo lako daju nabaviti. Pri njihovoj upotrebi, gustina struje u anodi mora se podesiti prema sadržaju alkalnog metala u anodi i prema brzini kretanja amalgama. Ako bi se upotrebila suvišna gustina, živa bi se rastvarala zajedno sa alkalnim metalom i proizvodjenje ovog bilo bi smanjeno. U koliko su meni moji eksperimentni pokušaji pokazali, nalazim da (sa natrijum amalganom, radi primera) gustina struje u anodi od 3 do 4 ampera na kvadratni santimetar za svaki 1% natrijuma u nepomičnom amalgamu potpuno je dovoljna, ali se mnogo veće gustine mogu upotrebiti ako se amalgam meša ili teče u tankom sloju. Ako se ove kritične gustine predju, onda se i živa rastvara, kada se proizvodnja natrijuma može potpuno izgubiti. Gustina struje na katodi može biti vrlo mala, kad se uporedi sa postupcima, u kojima se upotrebljavaju stopljene soli kao elektrolit.

Katoda se lako daje načiniti od kovanog

gvoždja ili čelika, ali se mnogi drugi materijali mogu upotrebiti, ako su sposobni da sprovode elektricitet i ne reagiraju sa materijama u sudu, kao na primer monel metal. Liveno gvoždje, platina i živa, na primer, nisu pogodni usled različitih razloga. Metali, koji ubrzavaju inače vrlo sporo reagiranje izmedju alkalnih metala i tečnog amonijaka radi bržeg spravljanja alkalnih amida, moraju se izbegavati. Isto tako i metali, koji obrazuju legure sa alkalnim metalima, moraju se izbegavati, pošto se teži da se metal izdvoji u metalnom stanju ili posle isparavanja. Katoda mora ostati bitno nepromenjena. Natrijum se može upotrebiti, ako se želi da se on dobije u čvrstom stanju.

Oni delovi suda, koji dolaze u dodir sa alkalnim metalom i rastvorom njegovim moraju biti od materijala, koji ne dejstvuje katalitično u pogledu reakcija za obrazovanje metalnih amida. Tako, ako se rastvor alkalnog metala u tečnom amonijaku dovede u dodir sa čelikom u prisustvu rastvora neke soli, onda se reakcija za stvaranje metalnih amida može tako katalisati, da se samo amidi i proizvedu.

Pronalazak će biti opisan detaljnije pozivajući se na sledeće primere, ali se nikako na njih ne ograničava. Crteži prestavljaju diagramatički podesne aparate.

Prvi primer

Kalijum. Elektroliše se rastvor kalijum jodida u tečnom anhidričnom amonijaku, koji sadrži ne manje od 0.6 grama (ponajbolje 0.7 grama) kalijum jodida na kubni santimetar rastvora, i to sa bakarnom katodom i kalijum amalgamom kao anodom (0.05%). Rastvor se nalazi na toploti nešto ispod ili na tački ključanja i na atmosferskom pritisku. Kalijum se time izdvaja iz amalgama i obrazuje na katodi bronzano obojeni rastvor kalijuma u amonijaku. Ova bronzana tečnost penje se sa katode do na površinu jedinog rastvora, gde se prikuplja i vrlo se lako može odvajati na besprekidan način, ne propuštajući jodidni rastvor. Ovo se može izvršiti pomoću kakvog podesnog separatora, koji se održava na temperaturi ispod tačke ključanja tečnosti u tom rezervoaru.

Osiromašeni amalgam se izdvaja iz suda za elektrolizu i zamenjuje se novim amalgamom. Ako izdvojeni amalgam sadrži u sebi 0.01% kalijuma, onda se gustina struje na anodi može udesiti na 0.03 ampera na kvadratni santimetar. Rastvor kalijuma može ispariti na atmosferskom pritisku, koji će smanjiti gubitak usled reakcije izmedju amonijaka i kalijuma, kojom se stvara kalijum amid. Metalni ostatak nešto je sundjerast, ali se on stapa na niskoj temperaturi i izliva se u kalupe u vrlo čistom stanju.

Onaj deo elektrolitičnog suda, u kome se kalijumov rastvor skuplja a takodje i separator, treba da su načinjeni ili obloženi sa materijalom, koji ne ubrzava reakciju izmedju amonijaka i kalijuma. Ebonit, staklo, emaljirano gvoždje i bakar, mogu se pomenuti kao primeri podesnog materijala.

Ako je rastvor jodida mnogo više razblažen, nego što je napred navedeno, neće se dobiti ni malo kalijuma, već samo kalijum amid.

U figuri 1 u crtežima, elekrolit se sadrži u sudu 1, od livenog gvoždja, čiji je gornji kraj zaštićen prevlakom od ebonita 2. Struja se dovodi na w, tako da je amalgam anoda, a izbušena gvozdena ploča 4 služi kao katoda. Ova je izolovana na mestu označenom sa 5. Amalgam teče i ulazi kroz 6 a izlazi na 7. Tečan anhidričan amonijak dovodi se kroz slavinu 9 do u rezervoar 8. Amonijačni gasovi odilaze kroz cev 10 i mogu se dalje ispuštati kroz 16. Gornji tečan sloj kalijumovog rastvora skuplja se u sudu 11, i presipa se do u sud 12, iz koga se ispušta kroz cev 14, sud 15 i slavinu 17 Jodidni rastvor, koji predje sa kalijumovim rastvorom, vraća se kroz cev 13. Ako se naročito želi, aparat se može staviti pod pritisak, ako se to potrebuje. Rashladjujući rukavci, (koji su potrebni, naročito za sud 12) nisu ilustrovani.

Drugi primer

Čvrst natrijum. Rastvor od 90 do 100 grama natrijum cijanida u 100 grama tečnog amonijaka elektriše se na atmosferskom pritisku i na temperaturama izmedju njegove tačke ključanja i tačke smržnjavanja (približno izmedju — 20°C., i — 34°C.) sa katodom od mekog čelika i anodnom od natrijum amalgama (0.05%). Natrijum se slaže u obliku čvrstog kristalnog sundjera, koji se skuplja kakvim podesnim postrojenjem u samom sudu, kao na primer kakav nož ili strugalica sa klipovima, i odvaja se ne izlažući ga dodiru sa atmosferskom vlagom ili vazduhom, pa se onda kompresuje da bi se iz njega isterao zahvaćeni elektrolit i da bi se svi razdvojeni kristali priljubili ujedno, obrazujući, na taj način, homogenu metalnu masu. Ovaj se metal pod pritiskom proteruje kroz ostavljeni prolaz na zidu elektrolitičnog suda, koji je obično zatvoren čepom od čvrstog natrijuma. Koeficijenat električnog iskorišćavanja je u ovom slučaju skoro teoretičan.

Postupak se može izvoditi u aparatu, koji je vrlo diagramatički izložen u figuri 2 u crtežima.

U crtežima, 20 prestavlja jedan sud (koji

se hladi naročitim rukavcem, koji ovde nije izložen) 21 jeste katodni doboš, koji se lagano obrće, 22 je amalgam, 24 jeste reciprokujući klip, 25 je strugalica a 26 je čvrst natrijum, koji se isteruje kroz izlaz 27.

Treći primer

Rastvor od 50 delova natrijum cijanida u 100 delova tečnog anhidričnog amonijaka elektroliše se na atmosferskom pritisku i na temperaturama, koje leže izmedju tačke smržnjavanja i tačke ključanja tog rastvora (—31°C., do —28°C) upotrebljavajući natrium amalgam za anodu, kakav metal, koji nema katalitičnog dejstva pri reakciji izmedju natrijuma i amonijaka, za katodu. Ovaj metal ne sme se menjati pod postojećim uslovima, kao na primer što je gvožđje sa malim sadržajem ugljenika. Gustina struje na anodi može biti 0.06 ampera na kvadratni santimetar i osiromašeni amalgam može se izbaciti sa minimalnim sadržajem od 0.002% natrijuma, ako je brzina kretanja amalgama oko 200 santimetara na minut. Veća brzina toka dozvoljava i veću gustinu upotrebljene struje, odnosno, manju koncentraciju u izlaznom amalgamu, i obrnuto. Koeficijenat iskorišćenja struje bitno je jednak teoritičnom. Natrijum se skuplja kao bronzano obojeni rastvor u amonijaku, bitno oslobodjen od cijanida, koji pliva po elektrolitu; ovaj poslednji obično ostaje neobojen. Bronzani rastvor se otoči, ne mešajući ga sa cijanidnim rastvorom, pomoću podesnog separatora, koji se dovoljno rashladjuje, a amonijak, koji na taj način izdvoji iz suda, zameni sa drugim. Metal se izdvaja u čistom stanju isparavajući bronzani rastvor na atmosferskom pritisku do suvoće. Oslobodjeni amonijak se dalje prihvata i skuplja prema poznatim metodama. Dobijeni metalni natrijum ima oblik gustog sundjera, koji je vrlo sklon oksidisanju. Prema tome, mora se stapati na najniže mogućoj temperaturi i dok je još izložen amonijačnoj atmosferi u evaporatoru, mora se ispustiti u kalupe.

Isparavanje se može izvodlti i pod pritiskom

Oni delovi u električnom sudu, koji dolaze u dodir sa natrijumovim rastvorom, moraju biti sagradjeni od materijala, koji ne katališe reakciju izmedju natrijuma i amonijaka.

Četvrti primer

Rastvor od 60 grama natrijum cijanida u 100 grama tečnog anhidričnog amonijaka elektroliše se u sudu, čiji su zidovi dovoljno jaki da mogu da izdrže unutrašnji pritisak, na temperaturi izmedju 17° i 30° C. Vrlo je važno, u ovom slučaju, da oni delovi aparata, koji dolaze u dodir sa natrijumovim rastvorom, budu sagradjeni od materijala, koji ne katališe reakciju izmedju natrijuma i amonijaka, čija je brzina mnogo veća na visokim temperaturama. Staklo, ili staklenasti emalj, ebonit, bakar i monel metal jesu primeri podesnog materijala. Katoda je načinjena od bakra ili monel metala, anoda je od natrijum amalgama, koji se podesno upumpava u sud ili se upušta u isti njegovom težinom, a osiromašeni amalgam ispušta se na isti način. Natrijum se skuplja kao bronzano obojeni rastvor u amonijaku, bitno oslobodjen od cijanida, i pliva po elektrolitu. Natrijum ima znatno malu rastvorljivost u cijanidnom rastvoru, usled čega je ovaj obojen plavo. Ovako neznatna rastvorljivost nema velikog, odnosno, nikakvog značajnog uticaja na koeficijenat iskorišćavanja.

Rastvor natrijuma u amonijaku presipa se neprestano i prolazeći kroz separator odilazi u aparat za isparavanje, gde se amonijak ispari toplotom i ponova kondenzuje pod svojim sopstvenim pritiskom u vodom rashladjivanom kondenzatoru, iz koga se posle vraća natrag u elektrolitični sud, gde zamenjuje onu količinu, koja je bila upotrebljena pri odnošenju natrijumskog rastvora. Kada se dovoljna količina metala skupi u evaporatoru, onda se priticaj rastvora zaustavi, metal se zagreva, sve dok se ne stopi ujedno i čist stopljeni metal izliva se u kalupe.

Pošto se na katodi amonijak izdvaja iz cijanidnog rastvora, povećavajući mu koncentrisanost, mora se postaviti naročito postrojenje, koje će služiti da meša koncentrisani rastvor sa tečnim amonijakom povraćenim u sud. Ovo se lako daje izvesti, ako se pritisak tako podesi, da se rastvor drži u laganom ključanju. Isto se tako lako može postaviti i termo-sifonski sistem za mešanje.

Drugi stepeni koncentracije natrijum cijanida mogu biti iskorišćeni. 15 grama natrijum cijanida u 100 grama tečnog anhidričnog amonijaka može se elektrolisati sa kakvim amalgamom, koji se stalno održava u pokretu mešanjem ili proticanjem u vrlo tankom sloju jednom odredjenom brzinom, na kojoj se može natrijum iz amalgama lako izdvojiti za vreme tog prolaza kroz sud. Podesna temperatura na atmosferskom pritisku jeste — 40°C do 31.5°C. Iskorišćenje struje sa ovako slabom koncentracijom vrlo je nepovoljno, ali se može poboljšati, stavljajući kakvu diafragmu izmedju elektroda, da bi se na taj način sprečio direktan dodir izmedju rastvorenog natrijuma i amalgama.

PATENTNI ZAHTEVI:

1. Postupak za izdvajanje alkalnih metala (naročito natrijuma) iz njihovih amalgama,

upotrebljavajući amalgam kao anodu u kakvom električnom sudu u kome se nalazi elektrolit, naznačen time, što je u elektrolitu rastvorena inertna so, a sam je elektrolit kakav inertan solventni agenas, i što se elektroliza vrši na temperaturi mnogo nižoj od 100°C., i što se upotrebljavaju katode, koje će ostati bitno nepromenjene.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljava tečan anhidričan amonijak kao solventni agenas.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time, što se kao inertna so upotrebljava neki alkalni cijanid.

4. Postupak prema zahtevima, 1, ili 2 ili 3, naznačen time, što se vrši u vezi sa postupkom za dobijanje amalgama elektrolizom vodenog rastvora neke alkalne soli sa katodom od žive.

5. Postupak prema zahtevima od 1 do 4 u kome se alkalni metal dobija u obliku rastvora, naznačen time, što se ovaj rastvor ne meša sa rastvorom inertne soli, tako, da se rastvor metala može odvojiti i otočiti, i ako se želi, podvrći isparavanju radi dobijanja čvrstog metala.

6. Postupak prema zahtevu 5, naznačen time, što metalni rastvor ne sadrži skoro ništa od soli.

7. Postupak prema zahtevima od 1 do 4, naznačen time što se alkalni metal izdvaja u čvrstom obliku na katodi.

8. Aparat za izvodjenje postupka iz zahteva 5, naznačen time, što se sastoji od elektrolitičnog suda, koji može da primi u sebe tečan anhidričan amonijak, od postojenja koje će propuštati amalgam da kroz sud prolazi i služi kao anoda, nekatališućih površina i postrojenja za razdvajanje metalnog rastvora od rastvora soli.

9. Aparat za izvodjenje postupka prema zahtevu 7, naznačen time, što se sastoji od električnog suda, koji će u sebi sadržavati tečan anhidričan amonijak, jednog postrojenja, kojim se može propuštati amalgam kroz sud, nekatališućih površina i postrojenja za izdvajanje i uklanjanje alkalnih metala sa katode.

Ad patent broj 3097.

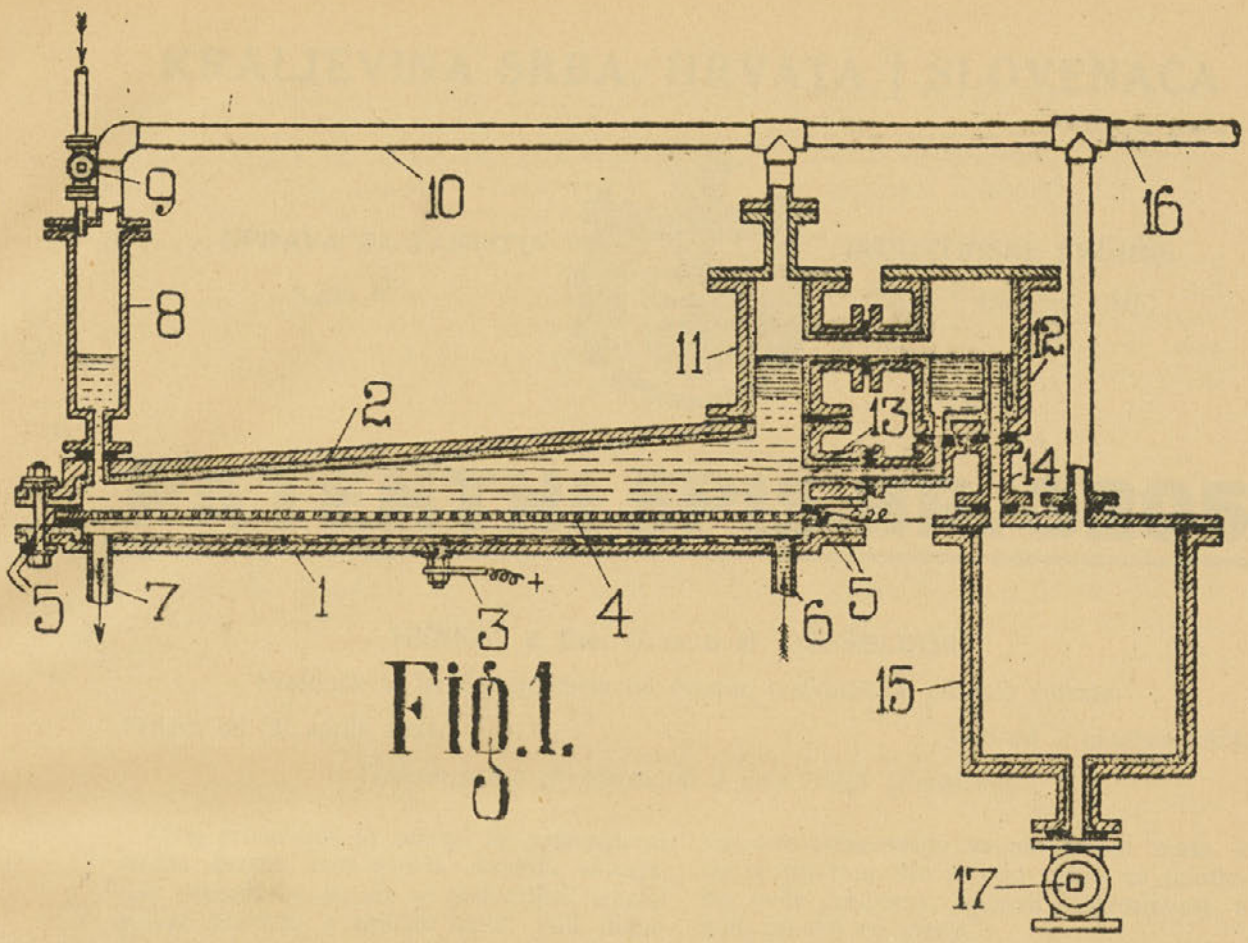

Fig. 1.

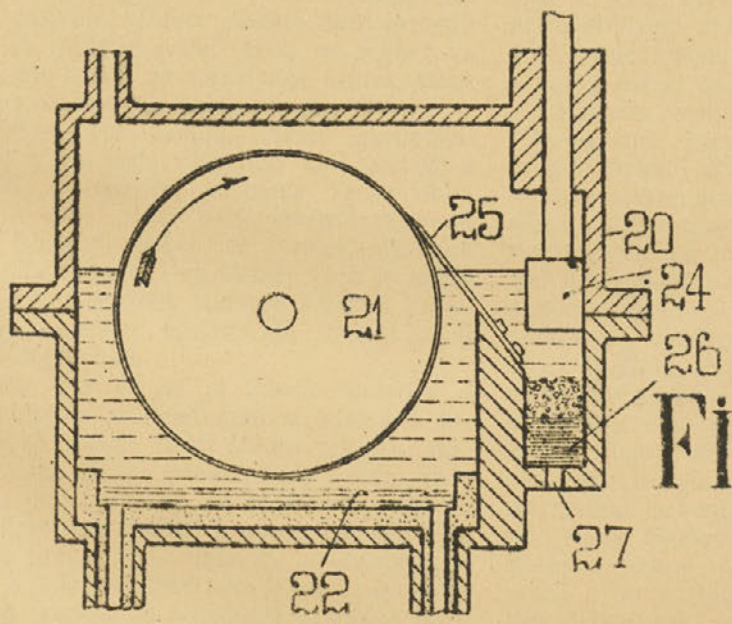

Fig. 2.