

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 12 (3).

IZDAN 1 JUNA 1936.

## PATENTNI SPIS BR. 12320

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen — I. G. Werk i Duisburger

Kupferhütte, Duisburg, Nemačka.

Postupak za dobivanje bakarnih soli iz lužina, dobivenih iz zgure ostale  
posle hlorišućeg pečenja.

Prijava od 11 marta 1935.

Važi od 1 oktobra 1935.

Traženo pravo prvenstva od 14 marta 1934 (Nemačka).

U svrhu tehničkog dobivanja bakarnih soli, u većini slučajeva polazi se od bakarnog sulfata, koji se uglavnom dobija od metalnog bakra. Osim toga izrađuje se bakarni sulfat od oksidnih ruda, koje se nalaze u prirodi, ili od ruda koje su sulfatisane. Bakar, ekstrahiran iz piritske zgure hlorisanjem, taloži se isključivo kao cementni bakar. Drugi postupci za pripremanje lužina od rude pečene na hlorid, opisani u literaturi, nemaju nikakvog tehničkog značaja.

Ustanovljeno je, da se iz lužina od rude hlorisanjem mogu dobiti skoro sve bakarne soli sa željenim stupnjem čistoće, ako se bakar primarno staloži u obliku dvostruke soli natrijevog-bakarnog-sulfata, ili kao bakarni kupro-hlorid, ili kao bakarni oksihlorid, pa se u datom slučaju te soli prerade direktno, ili preko međuprodukata u druge bakarne soli.

Za obaranje dvostruke soli natrijevog sulfata-bakarnog sulfata, probitačno se održava lužina u pokretu, po dodatku natrijevog hlorida, duže vreme na temperaturama iznad 15°. Preimućstveno se dodaje toliko natrijevog hlorida, da lužina sadrži više od 100 gr. hlornih jonova na litar. Probitačno se uzima temperatura viša od 50°, da bi se postigla tehnički povoljna brzina taloženja dvostruke soli. Dvostruka so se može preradivati direktno ili po daljem prečišća-

vanju. Prerada se može vršiti na isti način kao i pri upotrebi bakarnog sulfata kao matične supstancije.

Bakarni hlorid može da se staloži na poznati način na pr. pomoću cemetnog bakra. On se može preradivati direktno, ili posle prethodnog prečišćavanja. Bez prethodnog prečišćavanja može se upotrebiti za izradu oksihlorida, ako se na pr. kupro hlorid rastvori u rastvoru natrijevog hlorida i ako se u procedeni rastvor uvodi vazduh. Pri tom procesu prerade dobiva se oksihlorid, koji je pogodan kao ishodni materijal za izradu drugih, čistih kupri-soli. Za izradu čistih kupro-soli, prečišćava se probitačno kupro-hlorid na taj način, što se na pr. pre-kristališe iz rastvora koji sadrži hlorid. Iz tako prečišćene soli može se izraditi kuprohidroksid, koji se može prevesti u druga bakarna jedinjenja.

Bakarni oksihlorid može se i direktno iz lužine staložiti, na pr. pomoću uvođenja vazduha u prisustvu bakra. Manje čiste produkte daje taloženje pomoću baza.

Izbor raznih načina izrade upravlja se prema stupnju čistoće, koji je zavisao od svrhe upotrebe proizvoda. Dok se za većinu svrha zahteva veoma visok stupanj čistoće, dovoljan je na pr. za sredstva za uništavanje štetočina i manji stupanj čistoće.

### Primer 1.

U 50 m<sup>3</sup> lužine koja sadrži 42 gr. bakra, 50 gr. cinka, 60 gr. sumpora i 90 gr. hlora na litar, a osim toga još i kobalt, mangan, gvožđe, srebro, olovo i arsen, dodaje se 6 t natrijevog hlorida i dobro se meša u toku od 3 časa na temp. od 50° u jednom rotirajućem bubnju. U toku tog vremena staloži se oko 7 t dvostruke soli natrijevog sulfata-bakarnog sulfata, koja se proceduje i ispira.

Jedan deo te soli rastvara se uz mešanje u vodi i tome se dodaje soda. Taloži se bazisni bakarni sulfat, koga treba procediti i ispirati.

### Primer 2.

U 50 m<sup>3</sup> lužine koja ima istu sadržinu kao ona u primeru 1, dodaje se 5 t cementnog bakra i meša se u toku od 1 časa na temp. od 50°. Taloži se bakarni hlorid, koji je zaprljan suvišnim cementnim bakrom, arsenom, kobaltom, gvožđem i zaostalom lužinom („sirovi hlorir“).

Od prilike 1 t sirovog hlorira dobro se izmeša pri temp. od 80° sa 4 m<sup>3</sup> rastvora natrijevog hlorida, koji sadrži 200 gr. NaCl na 1 lit., i lužina se zatim odvoji cedenjem od ostataka. Ocedena lužina rashlađuje se na temperaturi radnog prostora. Taloži se veoma čist bakarni klorir, koji se može upotrebiti kao ishodni materijal za izradu vrlo čistih kupro-soli, kao na pr. kuprohidroksida. Matična lužina upotrebljuje se za rastvaranje novih količina sirovog klorira (kružni tok).

Za izradu kuprohidroksida manje čiste kakvoće može se iz procedene vruće lužine hidroksid staložiti direktno pomoću obaranja sa krečom. Pri tome dobivena lužina, koja sadrži kalcijev hlorid, može se isto tako upotrebiti u kružnom toku.

### Primer 3.

U 3 m<sup>3</sup> lužine iste sadržine kao u primeru 1, dodaje se uz mešanje 300 kg. cementnog bakra i istovremeno se suspenzija prepumpava na poznati način preko dizni u svrhu oksidacije pomoću vazduha. Temperatura iznosi oko 60°. Bakar te suspenzije fino raspodeljene preko dizni, brzo se na tom putu oksidiše u bakarni oksihlorid.

Po odvajanju pomoću ocedivanja, rastvara se bakarni oksihlorid u otpadnoj hlorovodoničnoj kiselini i iz lužine se dobiva pomoću ukuvavanja bakarni hlorid.

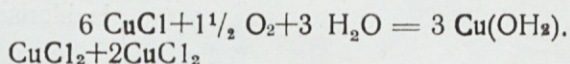
### Primer 4.

U 10 m<sup>3</sup> jednog rastvora koji sadrži 40 gr. bakra, 5 gr. cinka, 30 gr. sumpora i 75 gr. hlora na litar, a osim toga gvožđe,

mangan, kobalt, olovo, srebro, i arsen, dodaje se 1 t natrijevog hlorida onečišćenog magnezijevim i kalijevim hloridom i 1.5 t bezvodnog natrijevog sulfata za povišenje sadržine sulfata. Zatim se meša u toku od 4 časa na temperaturi od 40°. U toku tog vremena staloži se oko 1.5 t dvostruke soli (natrijevog sulfata-bakarnog sulfata) koja se po procedivanju i ispiranju prerađuje u švajnfurtsko zeleno. Prevođenje se vrši pomoću arsenastre kiseline, sode i sirćeta kao i pri preradi bakarnog sulfata.

### Primer 5.

Iz 10 m<sup>3</sup> rastvara iz primera 4 taloži se pomoću dodatka od 800 kg. cementnog bakra, kao u primeru 2, sirovi hlorir. Isti se rastvara na temperaturi od 80° u 10 m<sup>3</sup> rastvora natrijevog hlorida sa oko 200 gr. NaCl na lit. U rastvor ofiltrisan od ostatka uvodi se vazduh u svrhu oksidacije hlorira prema jednačini:



Po završetku oksidacije obara se bakarni hlorid sa sodom kao bakarni oksiklorid. Tako dobiveni oksihlorid rastvara se po procedivanju i ispiranju u čistoj hlorovodoničnoj kiselini i iz rastvora se dobija čist bakarni hlorid.

### Primer 6.

Sirovi hlorir, dobiven prema primeru 5, razmeša se se pri temp. od oko 70° sa rastvorom natrijevog hlorida, koji sadrži oko 250 gr. NaCl na lit. i ostatak se odvoji od rastvora. Po jedan m<sup>3</sup> tog rastvora razređuje se sa 3—4 m<sup>3</sup> vode i pri tome dobiveni kupro-hlorid odvaja se filtracijom od preostalog rastvora. Dobiveni bakarni (1) hlorid predstavlja vrlo fino raspodeljeni i jako aktivni materijal, koji se može upotrebiti naročito u katalitičke svrhe u organskoj sintezi.

### Primer 7.

U 5 m<sup>3</sup> lužine koja ima sastav kao ona u primeru 1, dodaje se cinkov oksihlorid, koji se dobiva pri preradi zadnje lužine pomoću obaranja sa krečom. Pri tome se taloži bakarni oksihlorid, koji je zaprljan aluminijumom, kalcijumom, cinkom, gvožđem, arsenom i srebrom. U svrhu prečišćavanja oksihlorida, naročito od srebrnog hlorida, ispira se oksihlorid prvo sa vrućim rastvorom natrijevog hlorida, a zatim sa vrućom vodom. Takav, od srebra očišćeni bakarni oksihlorid, može se povoljno upotrebiti kao ishodni proizvod za dobivanje bakarnog (1) hlorida oslobođenog od srebra.

### Patentni zahtev:

1.) Postupak za dobivanje bakarnih soli iz rastvora, koji se dobivaju luženjem zgure posle hlorišućeg pečenja, naznačen time što se bakar primarno taloži u obliku akve bakarne soli, koja je teže rastvorljiva od odgovarajućih soli drugih metala, koji se nalaze u rastvoru i što se zatim staložena bakarna so odvaja od rastvora i prevodi u željeno bakarno jedinjenje.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se bakar taloži u obliku jedne od sledećih bakarnih soli : dvostruke soli

natrijevog-bakra-sulfata, bakarnog hlorida, bakarnog oksihlorida.

3.) Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se bakar taloži u obliku bakarnog hlorida na taj način, što se u rastvor dodaje neko redukciono sredstvo kao cementni bakar.

4.) Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što se bakar taloži u obliku bakarnog oksihlorida na taj način, što se rastvoru dodaje neko bazino jedinjenje koje ta sulfatnim jonovima ne stvara teško rastvorljive (jedinjenja) soli.

