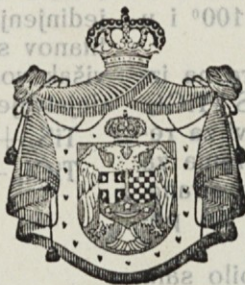


UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Juna 1927.

PATENTNI SPIS BR. 4315

Pierre Piperaut, André Helbronner, Paris i Société Anonyme Compagnie
Général des Produits Chimiques de Louvre, Louvre, Francuska.

Postupak za izradu titanovih i cinkovih jedinjenja.

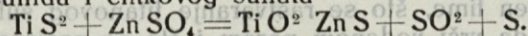
Prijava od 14. novembra 1923.

Važi od 1. oktobra 1925.

Traženo pravo prvenstva od 25. novembra 1922. (Francuska).

Ovaj se pronalazak odnosi na izradu čiste titanove kiseline, jedinjenja titanove kiseline i cink-sulfida, titanove kiseline i cinkovog oksida, titanove kiseline, cink-sulfida i barijumovog sulfata.

Pronalazak se sastoji u tome što se u zatvorenoj peći sagoreva smeša titanovog sulfida i cinkovog sulfata

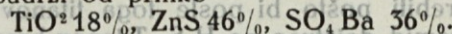


Po izlasku iz peći dobija se jedno sasvim belo jedinjenje koje sadrži od prilike 45% TiO_2 i 55% ZnS i koje već kao takvo može da se upotrebi za slikarstvo. Kao što gornja formula sa naznačenim stranama pokazuje, nalazimo se u prisustvu jednog molekula sumpora, koji je suvišan; stoga je potrebno da se upotrebi ekvivalenat cinkovog sulfata t. j. $\text{ZnSO}_4 + \frac{1}{2} \text{SO}_4$. Na taj način dobija se jedan beli produkt, koji sadrži 36% TiO_2 i 64% ZnS .

Ako se — mesto da se radi u zatvorenoj peći — greje u prisustvu vazduha, dobijaju se bela tela jedinjenja ZnOTiO_2 koja odgovaraju donekle izmenjenim gornjim srazmerama usled zamenjivanja sumpora kiseonikom. Formiranje ZnO pod ovim uslovima vrši se vrlo lako i na nižoj temperaturi nego sagorevanjem čistog cinkovog sulfata i pri tome ne ostaje nerastvoren sulfat. Na taj način dobijaju se bela tela jedinjenja, čija je formula $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ ili $\text{TiO}_2 \cdot 1.50 \text{ ZnO}$, koja sadrže po 50% i 40% i 60% titanove kiseline i cinkovog oksida.

S druge strane smeša pretvorena u prah

i sasvim homogena od $\text{TiS}_2 + \text{ZnSO}_4 + \text{BaS}$ daje posle sagorevanja belo jedinjenje, koje sadrži od prilike



Najzad kad se titanov sulfid peče na isti način kako se peku i sumporne rude, dobija se čista titanova kiselina. Ovo pečenje može da se sprovede pomoću samosagorevanja, pošto oslobođena toplota služi za prethodnu preradu titanovih ruda. Titanova kiselina dobivena na ovaj način vrlo je različita u pogledu sastava od one, koja se dobija vlažnim putem i bolja je od nje. Treba naglasiti da se u celoj ovoj proceduri postupa suvim putem.

Primeru radi može se postupiti na sledeći način:

1. Ilmenit $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ pomešan sa ugljenom i sumpornom kiselinom ili piritom sagoreva u zatvorenom sudu.

2. Dobijeno jedinjenje sačinjeno od raznih titanovih oksida i sulfida gvožđa izlaže se dejstvu razblažene sumporne kiseline, usled čega nastupa oslobađanje sumporovog vodonika i formiranje sulfata gvožđa, pošto titan ostaje nerastvoren.

3. Kad se ovi titanovi oksidi isperu i doda im se ugljen, posipaju se hlodom pri temperaturi tamnog usijanja, potom obrazovani titan, održan u stanju pare na niskoj temperaturi prolazi kroz jedan niz praznih sudova na oko 400° istovremeno sa sirujom suvog sumpor-vodonika (proizvedenog pod 2), obe se ove radnje mogu vezati

da bi se izbeglo gubljenje H_2S zgušnjavanjem proizvedenog titanovog hlorida u aparatu, koji se održava na oko 100° i u koji će se uvesti sumpor-vodonik.

Titanov sulfid obrazuje se unutra na izlasku iz cevi gde pristižu pare H_2S i $TiCl_4$. Da bi se operacija olakšala ove cevi za reakciju su kratke i praćene komorama za smeštaj titanovog sulfida, s druge strane, oslobađa se hlorna kiselina, koja se ponova daje lako pretvoriti u hlor.

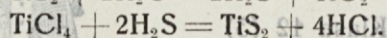
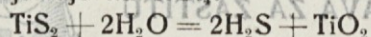
4. Ovaj titanov sulfid se peče bilo sam bilo izmešan kao što je gore rečeno i daje čistu titanovu kiselinu TiO_2 ili jedinjenje $(TiO_2 \cdot Zn)$ $(TiO_2 \cdot ZnO)$ $(TiO_2 \cdot ZnS \cdot BaSO_4)$.

Ova fabrikacija može da se vrši i samo u jednoj peći na čeliri sprata. U donjem delu peče se titanov sulfid iznad smeše rude i sumpor ugljenika u zatvorenoj peći, iznad toga će se vršiti napad hlorom i najzad na gornjem delu titanovog tetrahlorida rastvaraće se pomoću sumpornog vodonika. U svima spratovima održavaće se temperatura koja odgovara svakoj pojedinoj reakciji.

Mesto titanovog tetrahlorida može se upotrebiti tetrafluorid koji se lakše radi, koji ključa na 280° i daje fluornu kiselinu koja se može vrlo lako povratiti i ponova ući na ovaj ciklus. Brom se takođe može upotrebiti pošto bi posle toga titanov tetrabromid delovao na H_2S . Titanov bromid se proizvodi lako kad se pođe od titanove kiseline dobivene po § 1; ona ključa na 230° ali može da ostane u tečnom stanju i na oko 100° i ima mnogo manji napon nego hlorna kiselina; uz to brom se može ponova lako uhvatiti.

Prema lokalnim prilikama može se operisati sa mešovitim telima, fluor i hlor, ili brom i hlor u kojim je telima jedan od elemenata zamenjen molekularno drugima, na pr.: titanov hlorobromid $TiBrCl_3$ raden sa H_2S daje hlornu i bromnu kiselinu i željeni sulfid.

Ako jednovremeno hoće da se izrađuje i čista titanova kiselina i ostala opisana jedinjenja, izložiće se dejstvu vodene pare titanov sulfid pa zatim pošto se izvadi suvišak vode pustiće se da sumpor-vodonik deluje na $TiCl_4$.



Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu titanovog sulfida naznačen time, što se pomoću H_2S vrši reakcija na tetrafluorid, hlorid i titanov bromid.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se rastvaranje titanovog sulfida vrši pomoću cinkovog sulfata.

3. Postupak po zahtevima 1 i 2, naznačen time, što se kombinuju sledeće operacije: a) formiranje fluorida, hlorida i titanovog bromida; b) rastvaranje proizvoda pod a) pomoću H_2S ; c) rastvaranje titanovog sulfida stvorenog pod b) pomoću cinkovog sulfata u zatvorenoj peći ili suvim vazduhom; d) rastvaranje titanovog sulfata stvorenog pod b) pulem pečenja.

4. Postupak po zahtevima 1—3, naznačen time, što se ruda prethodno izlaže dejstvu ugljen-disulfita a potom izlaže i dejstvu sumporne kiseline i time, što se dobiveni sumpor-vodonik iskorišćuje.

5. Postupak po zahtevima 1—4, naznačen time, što se rastvaranje titanovog sulfida vrši vodenom parom i što se proizvedeni H_2S iskorišćuje.

6. Postupak po zahtevima 1—5, naznačen time, što se dešava regeneracija međuprodukata HCl , HF , HBr .

7. Postupak po zahtevima 1—6, naznačen time, što se njime dobijaju dvojne smeše od $TiO_2 \cdot ZnS$; trojne smeše $TiO_2 \cdot ZnS \cdot BaSO_4$ i dvojne smeše $TiO_2 \cdot ZnO$.