

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 48 (1)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Avgusta 1926.

PATENTNI SPIS BR. 3748

Emil Kalmann, fabrikant, Berlin i Richard Kind, fabrikant, Beč.

Postupak za izdvajanje hroma.

Prijava od 27. februara 1924.

Važi od 1. aprila 1925.

Traženo pravo prvenstva od 28. marta 1923. (Nemačka).

Elektrolitično odvajanje metalnog hroma u cilju izrade zaštitnih prevlaka za druge metale, ima veliku važnost usled velike čvrstoće prema kiselinu i mehaničke tvrdoće hroma. Daljoj obradi hromnih prevlaka na mesto poznatih poniklovanja smeta ta nezgoda, što se hrom uopšte taloži samo kao sivi, prahasli talog, koji se može palirati samo sa naročitim srestvima, na kome se nikad ne može dobiti jasan sjaj, kakav se inače kod poniklovanja dobija lakom obradom čistilicom. Razlog za to leži u velikoj tvrdoći hroma, kako se to cenii. Doduše ispada za rukom da se na jako poliranim bakarnim i mesinganim površinama dobijaju i jasno-sjajni hromni talozi u sasvim tankim slojevima, ali usled njihove male debljine, dejstvo šticećenja je nedovoljno. Ako se pusti da struja duže teče da bi se dobili deblji slojevi, onda ovi opet posive. Na gvožđu suprotno bakru i mesingu, ne može se čak i sa debljim slojevima dobiti jasno-sjajan talog, na metalu talog odmah potamni. Rešenje problema jako sjajnih prevlaka od hroma u dovoljnoj prosečnoj debljini ima naročito veliki ekonomski interes, jer se samo zadovoljenjem zahteva da sjajan izgled taloga zajemčava opšta rasprostranjenost hromiranja na mesto poniklavanja.

Pokazalo se, da se ovaj cilj može postići, ako se drži potpuno određenih uslova datih aciditetom, temperaturom i stepenom redukcije, koji se odlikuju time, što s jedne strane talog mora biti potpuno slobodan od oksida i s druge strane, mora po-

stati pod uslovima, koji dopuštaju ravnomerno slaganje metalnih delića.

Ako se u cilju izdvajanja metala pođe od hromne kiseline ili rastvora hromata odnosno bihromata poznato je, da se tad u ovim rastvorima na katodi javlja postepena redukcija, kojoj se na katodu padajući oksidi (odnosno hidroksidi) redukuju u metal. Proces metalnog izdvajanja $Cr^{2+} + 2H(-) \rightarrow Cr$, koji se vrši na katodi zavisi od količine prisutnih dvovalentnih jonova, što se naročito tiče iskorišćenja u metalu. Ravnoteža $Cr^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + H_2$

utiče jako na mogućnost opstojanja dvovalentnih jonova, što pokazuje da već mali aciditet može dvovalentni jon oksidirati u trovalentni, pri čem se dovodnik oslobodava. Broj dvovalentnih jonova zavisi dakle osim aciditeta, s jedne strane od stepena redukcije kupatila a s druge strane od stepena disocijacije prisutnog dvovalentnog hidroksida odnosno koji postaje pod dejstvom struje, t.j. zavisi od disociranog udela u

ravnoteži: $\frac{(Cr^{2+})}{Cr} \frac{(OH^*)}{(OH)} = k$. U koliko je kupatilo kiselije t.j. u koliko je manje OH^* — dvojonova, u toliko će manje kupatilo naginjati obrazovanju hidroksida. Dvovalentni stupanj u neku ruku je tako postojan samo u obliku hidroksida, pošto se dvovalentni jon brzo oksidiše već u slabo kiselom rastvoru po procesu $Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow Cr^{3+} + H_2$. U koliko je rastvor kiseliji, u koliko je manja mogućnost ostojanja dvovalentnih jonova pri datoj gu-

stini struje kao i iskorišćenje u metalu, u koliko se ono sasvim ne izgubi. Povećanje temperature dejstvuje u istom smislu, do- duše hidroksid se sa rastućom tempera- turom jače disocira, tako, da bi po sebi dvo- valentni jonovi bili tu. Međutim brzina oksida- cionog procesa raste sa povećanjem tempe- rature u još jačoj meri, tako, da dokiseljavan- je i povećanje temperature na isti na- čin oksidirajuće dejstvuje. Ako se želi na katodi hrom, koji je potpuno slobodan od oksida i da se ispune u nekoliko uslovi za jasno-sjajni talog, onda se prema rečenom mora ili dotle ići sa dokiseljavanjem da se upravo nikakvi hidroksidi ne mogu obra- zovati ili pak temperaturu odgovarajuće povećati. Ali pošto je sa obema merama skopčana i oksidacija rastvora, to je za iz- dvajanje metala potreban veći redukcion- rad, dakle i veća gustina struje nego li ranije. Pri tom se lako javlja ta nezgoda, što je talog potpuno slobodan od oksida, ali se usled istovremenog jakog razvijanja vodonika pretvara u prah, kao i što se zbog već prilične toplote usled struje vrši dalja samooksidacija uzetim kupatilama, usled povećanja temperature, koja opet iziskuje dalje penjanje gustine struje i prema tome kupitalo čini potpuno neupotrebljivim. Stoga je potrebno da se kupatilo još izprva drži po mogućstvu na visokom stepenu re- dukcije i preporučuje se, da se upotreb- ljavaju kupatila, koja se sastoje iz dvo- i trovalentnih oksida hroma i koje hromu kiselinu ili hromate ne sadrže ili sadrže samo u neznatnoj meri.

I ako zagrevanje i dokiseljavanje na isti način oksidišući dejstvuje na kupatilo, to ipak postoji bitna razlika između dejstva izazvanog obema manipulacijama, naime ta, što se pri povećanoj temperaturi (već vi- dno na 30°C) hvatanje metalnih delića vr- ši pravilno i ravnomerno, tako, da talog ne samo nije bez oksida, već postaje kao ogledalo i sjajan. Očevidno da ovo zavisi od načina istovremenog razvijanja vodo- nika, koji pri većoj temperaturi i ne pri suviše velikoj gustini struje beži u velikim i ne više sitnim mehurićima kao pri sobnoj temperaturi. Tek pri daljem penjanju gu- stine struje pojačava se njegovo razvijanje tako, da se tada opet javlja pretvaranje u prah metalnog taloga. Ovo povećanje tem-

perature ima svojih granica, koja se daje time, što se kupatilo pri zagrevanju, kao što je izvedeno, oksidira jače i time su, da bi se uopšte dobilo izdvajanje metala, sve više potrebniije veće gustine struje, koje ili sprečavaju ravnomerno lučenje ili opet zbog svoje toplote od struje sve više oksidiraju rastvor, tako da je kupatilo posle kratkog vremena potpuno pokvareno. Zbog toga se, što je korisno, neće ići iz- nad 50°C a to je tim manje potrebno, u koliko je stepen redukcije veći i u koliko je prvobitno dokiseljavanje kupatila manje, koje ipak od početka mora biti jako, da ne bi eventualno usled povećanja tempera- ture izazvano kiseljenje bilo nedovoljno za razlaganje hidroksida.

Uslovi za dobijanje potpuno jasno-sjajnih taloga, jesu dakle po mogućstvu visoki ste- pen redukcije kupatila, drugo, malo počeo- tno dokiseljavanje i treće povećanje tem- perature. Ni jedan od ovih uslova ne može sam omogućiti rad kupatilu, da postaju sjajni, jasno-svetli talozi, ali moguće je držeći se, u isto vreme, ova tri uslova ta- ko, kako je to izloženo, i kako je to eks- perimentalna potvrda pronašla.

Neka je slobodno primetiti uz važnosti visokog stepena redukcije za kupatilo, da je utvrđeno, da se takvi rastvori dobijaju na način zadovoljavajućih, ako se kristali hromne kiseline ili hromno-kisele soli tope do jedne temperature, na kojoj oni drago- voljno ispuštaju kiseonik, dakle na kojoj se redukuju, — po mogućstvu ne u pris- stvu vazduha i bez jakog mešanja i onda se, kad isti počnu da sintiruju, hlade u vodi odnosno razlažu.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izdvajanje metalnog hro- ma elektrolizom, naznačen time, što se iz- dvajanje vrši iz rastvora, koji se odlikuju istovremeno visokim stepenom redukcije, slabim dokiseljavanjem i povećanom tem- peraturom.

2. Postupak za izradu rastvora, koji ima visoki stepen redukcije, naznačen time, što se isti izrađuju topljenjem hromne kiseline ili hromata do redukcione temperature i hlađenjem odnosno rastvaranjem u vodi.