

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (3)

Izdan 1 novembra 1934.

PATENTNI SPIS BR. 11126.

Bozel-Malétra Sociéte Industrielle de Produits Chimiques, Paris, Francuska.

Postupak za izradu soli šestovalentnog hroma uz istovremeno dobivanje dragocenih kiseonikovih jedinjenja,

Prijava od 23 decembra 1933.

Važi od 1 aprila 1934.

Već je poznato, da se zajedničkim topljenjem hromnih ruda sa ugljenom i krečom u visokoj peći ili električnoj peći mogu dobiti hrom-gvožđe legure. Takođe je opisan jedan postupak za izradu hromata pri pri kome se materije, koje sadrže metalni hrom, kao hromove legure, podvrgavaju mokrom oksidirajućem razlaganju. U tu svrhu su fino usitnjene, preimućstveno ugljenikom bogate, hromove legure, ili mešavine hroma sa alkalijama, ili materije, koje daju alkalije, obrađivane u vodenoj fazi u prisustvu oksidacionih sredstava, u datom slučaju u toploti i pod pritiskom. Pri preradi tih hrom-gvožđe-legura, koje se uglavnom sastoje od n. pr. oko 60% hroma, 30% gvožđa i 10% ugljenika, moralo se izmiriti sa nedostatkom da se mora oksidisati relativno veliki procenat materija, kao što su gvožđe i ugljenik, čiji oksidacioni produkti imaju prilično malu vrednosti.

Ovaj pronalazak odnosi se na jedan postupak za istovremeno dobivanje soli 6-valentnog hroma i drugih dragocenih kiseonikovih jedinjenja. Postupak se sastoji u tome, što se redukuju materije, koje sadrže hrom u mešavini sa drugim jedinjenjima, koja se mogu redukovati i ugljenom, sa ili bez dodatka materija, koje sadrže silicijevu kiselinu ili kreč; što se dobivene legure koje sadrže hrom i ostale delove podvrgavaju jednom već poznatom mokrom, oksidišućem raclaganju u prisustvu alkalija ili jedinjenja koja daju alkalije, probitačno u toploti i pod pritiskom; što se pri tome dobivene mešavine mono i bihromata sa jedinjenjima kiseonika dobivenim iz drugih sastojaka legura razdvajaju na poznat način.

Kao ishodni materijal mogu se s jedne strane upotrebiti hromove rude, hromoksid, hromhidroksid, hromoksidhidrat i sl. materije a s druge strane jedinjenja koja se mogu redukovati i to takvih metala ili metaloida, koja su sposobna da reaguju pri mokrom oksidirajućem razlaganju sa postojećim alkalijama, ili materijama koje daju alkalije. Kao jedinjenja, koja se mogu redukovati, mogu se upotrebiti na prvom mestu fosfati, preimućstveno fosfati zemno alkalija kao n. pr. trikalcijevi fosfati, a pored njih i alkalijev fosfat, ili drugi metalni fosfati kao n. pr. gvozdeni fosfat, aluminijev fosfat i sl. Namesto fosfata dolaze u obzir i materije, koje sadrže aluminijum, kao ilovača, boksit, manganove rude, materije koje sadrže titan kao rutilove, volframove, vanadijumove ili molibdenove rude, kobaltove ili niklove rude i tome slično.

Može se i više jedinjenja koja se mogu redukovati, podvrgnuti termičkom razlaganju. Tako omogućava novi postupak zajedničko prerađivanje materija, koje se nalaze u prirodi u velikim količinama. Kao naročito preimućstveno pokazalo se prerađivanje materija, koje sadrže hrom sa fosfatima, u datom slučaju uz dodatak drugih jedinjenja, koja se mogu redukovati.

Pored jedinjenja materija, koja su pogodna da pri mokrom oksidišućem razlaganju daju dragocena jedinjenja, mogu se pri termičnom redukcijom procesu nalaziti i jedinjenja drugih materija kao n. pr. gvoždja, koja se pri procesu razlaganja ne prevode u dragocena jedinjenja.

Pronalazak dozvoljava jednovremeno razlaganje hromne rude i drugih nerastvorljivih materija, koje se nalaze u prirodi i isto-

vremeno dobivanje soli 6-tovalentnog hroma pored dragocenih fosfata i/ili drugih kiseonikovih jedinjenja, kao aluminijuma, mangana, titanove kiseline, volframata, vanadata, molibdata, kobaltovog oksida ili niklovog oksida.

Kao redukciona sredstva mogu se pri terminičnom redukcionom procesu upotrebiti, ugljen, koks ili proizvoljne druge materije koje sadrže ugljenik.

Za vezivanje kiselih sastojaka mogu se upotrebiti materije koje sadrže kreč, kao kreč, fluspat i slično. Za vezivanje postojećih bazisnih jedinjenja upotrebljuju se materije, koje sadrže silicijevu kiselinu kao kvarc i slične. Ako se razlaganje ruda vrši sa suviškom kvarca u odnosu na postojeći kreč, onda se dobivaju pored fosfida manje ili veće količine silicida.

Odnos mešanja upotrebljenih materija može se u širokim granicama menjati i prilagođavati momentalnim prilikama. Mešavine se podvrgavaju termičkom redukcionom procesu preimućstveno u električnoj peći.

Ako se pri termičkom redukcionom procesu upotrebljuje kao ishodni materijal osim ishodnog materijala, koji sadrži hrom n. pr. jedne hromne rude, i materijal, koji sadrži mangan n. pr. manganova ruda, onda se mogu dobiti legure, koje sadrže osim oko 40—60% hroma i gvožđe i manje količine ugljenika i mangana. Na sličan način mogu se mesto dodatnih materija, koje sadrže mangan podvrgnuti termičkoj redukcionoj obradi ishodne materije koje sadrže aluminijum ili titan i mogu se dobiti hromove legure, koje sadrže aluminijum ili titan.

Ukoliko se prema postupku prerađuju hromne rude u mešavini sa fosfatima, dobivaju se legure, koje odgovarajući odnosu mešanja između hromne rude i fosfata, sadrže u glavnom pored hroma i gvožđa, promjenljive ali relativno znatne količine fosfora. Ako se mesto hromove rude upotrebi čist hromoksid ili hromhidroksid, može se dobiti legura, koja se u bitnosti sastoji od hroma i fosfora. Naprotiv, ako se poče od hromovih ruda, fosfata i drugih jedinjenja, koja se mogu redukovati, kao manganovih ili aluminijevih jedinjenja, dobivaju se legure, koje imaju osim hroma i fosfora druge sastojke legure, kao što su mangan ili aluminijum.

Pri sprovođenju postupka ispostavilo se na iznenađujući način, da se pri istovremenom redukovanju hromnih ruda i fosfata, ili hromnih ruda, fosfata i drugih jedinjenja, koja se mogu redukovati, mogu dobiti, u jednom radnom hodu, bez naknadne obrade i izbegavajući znatne gubitke hroma, legure koje sadrže hrom i koje imaju vrlo malu sadržinu ugljenika. Tako se dolazi do legura,

koje sadrže n. pr. hrom, fosfor i u datom slučaju druge sastojke, a koje imaju samo 0. 2—2.5% ugljenika. Na suprot ovome, poznato spravljanje hrom-gvožđe-legura sa malim procentom ugljenika, n. pr. u električnoj peći, u vezi je sa mnogo većom potrošnjom električne energije i ne malim gubicima hroma.

Prema iskustvu moralo se očekivati, da će se legure, siromašne ugljenikom, dobivene prema ovom postupku, moći vrlo teško sitniti u prah i da će se pri priključnom oksidirajućem razlaganju teško dati oksidisati. Ali je ustanovljeno, da usled prisustva fosfora nastaju produkti, koji se nasuprot hrom-gvožđe-legurama siromašnijim ugljenikom, dadu lako usitniti u prah. Dalje su pokazali dalji opiti na iznenađujući način, da uvođenje fosfora u metalni hrom, ili legure siromašne ugljenikom, koje sadrže fosfor, znatno olakšavaju moku oksidaciju.

Takođe se ispostavilo da pri upotrebi suviška kvarca, nastupajuća sadržina silicida ne smeta sledećem, mokrom oksidujućem procesu razlaganja, pošto se pri oksidaciji nastala silicijeva kiselina, može bez daljnjeg odvojiti, upotrebom već poznatih mera. Opiti su pokazali, da sadržina silicijuma čak utiče povoljno na razlaganje legure.

Prema jednom naročitem obliku izvođenja pronalaska, odmeravaju se pri terminičnom redukcionom procesu količine upotrebljene materije, koja sadrži hrom, kao i drugih jedinjenja koja se mogu reducirati u odnosu prema količini fosfata tako, da se pri reakcionom procesu oslobođeni fosfor vezuje samo delimično u legure, koje sadrže fosfor, tako da se osim hlor-fosfor-legure, ili neke druge hrom-legure, koja sadrži fosfor, dobija i elementarni fosfor. Taj fosfor koji odilazi sa otpadnim gasovima, može se iz istih na uobičajeni način, ili kao takav hvatati, ili po izgaranju pomoću dovedenog vazduha taložiti kao fosforni pentoksid, koji se dalje može prevesti u hidratisan oblik.

Ovaj postupak pruža razna preimućstva prema radu sa količinama metalnih jedinjenja, koja se mogu redukovati prisutnim ugljenom, a koje su dovoljnije za vezivanje celokupnog fosfora. Ono je pre svega u vezi sa znatnom uštedom redukcionog ugljena kao i toplotne energije, odnosno u slučaju rada u električnoj peći, električne energije, jer je, na jednu određenu količinu fosfora, oslobođenog pri redukciji, potrebno da se redukuje samo jedna ograničena količina jedinog metalnog jedinjenja.

Dalje pruža ovaj postupak preimućstvo velike sposobnosti prilagođavanja momentanim tržišnim odnosima, pošto se odnos

između proizvedenih količina elementarnog fosfora, odn. fosfornog pentoksida, kao i soli 6-valentnog hroma i alkalijevih fosfata u svako doba može dovesti u sklad sa mogućnošću prodaje, dobivenih produkata pomoću odgovarajućeg regulisanja količina metalnih jedinjenja pri dodavanju za izvođenje reakcije.

Na posletku je ovaj oblik izvođenja postupka u vezi sa preimućtvom, što se pri takvom načinu rada, usled stalno prisutnog suviška slobodnog fosfora u radnom prostoru dobivaju produkti sa moguće najvećom sadržinom fosfora; koji se stoga pri mokrom, oksidišućem razlaganju neobično lako i sa uspehom mogu prevesti n .pr. u alkalijeve fosfate.

Pri termičkom redukcionom procesu prema jednom od oblika izvođenja postupka prema ovom pronalasku, dobivaju se legure, koje pored hroma i gvožđa sadrže najmanje jedan daljnji sastojak legure. Kao takvi daljnji pogodni sastojci legure pojavljuju se prema upotrebljenim ishodnim produktima fosfor, aluminijum, mangan, titan, volfram, vanadium, molibden, kobalt, nikal i t.d. Takođe se mogu dobiti legure, koje sadrže više **daljih** sastojaka. Sa naročitim preimućtvom dadu se pri priključnom mokrom, oksidišućem razlaganju prerađivati takve legure, koje sadrže osim hroma i fosfora najmanje jedan dalji skupoceni sastojak legure.

Napominje se, da u izrazu, legure, koje sadrže hrom, a koji se nalazi u opisu i u zahtevu, treba razumeti ne samo legure u strogo naučnom smislu, nego i proizvoljne produkte, koji pored metalnog hroma sadrže i druge komponente.

Dobivene hromove legure, koje sadrže pored hroma i druge dragocene sastojke, upotrebljuju se u fino usitnjenom prašastom stanju za mokro, oksidišuće razlaganje. Kao pogodne bazisne dodatne materije za mokri proces razlaganja napominju se kao primer oksidi, hidroksidi, karbonati, bikarbonati, ili monohromati alkalijevih metala.

Mesto, ili pored bazisnih materija pomenute vrste, mogu se upotrebiti, i to takođe pri neutralnoj ili kiseloj reakciji, nebazisne materije, koje su pogodne da dadu pri oksidacionom procesu njihovu bazu stvorenim jedinjenjima 6-tovalentnog hroma. Kao takve navode se za primer alkalijeve soli neorganskih ili organskih kiselina, kao alkalijevi sulfati, — fosfati, — silikati, — aluminati, — persoli, — nitrati, — hlorati, koje mogu kao n. pr. na poslednjem mestu navedena jedinjenja istovremeno da dejstvuju kao oksidaciona sredstva.

Preporučuje se, da se, pri mokrom procesu razlaganja, prema tome da li se veća važnost polaže na potpuno iskorišćenje pri-

sutnog hroma i njegovih metala-pratioca, ili alkalno delujućih materija, upotrebi u prvom slučaju alkalno delujuća materija, a u drugom slučaju legura, koja sadrži hrom u malom suvišku. Pri tome nastali ostatci mogu se upotrebiti za nov proces razlaganja.

Ako se legure koje nastaju pri termičkom procesu podvrgnu jednom takvom mokrom, oksidišućem razlaganju, onda se dobivaju u jednom istom radnom hodu sa različnim iskorišćenjem hromati u mešavini sa drugim dragocnim kiseoničnim jedinjenjima, kao fosfatima, aluminatima, manganatima, titanovom kiselinom, volframatima, vanadatima ili molibdatima, kobaltovim oksidom, ili niklovim oksidom. Hromati se mogu od drugih kiseonikovih jedinjenja odvojiti na poznat način n. pr. pomoću kristalizacije.

Može se zavisno od uslova razlaganja doći do monohromata ili bihromata. Dok je razlaganje u monohromat uvek moguće, razlaganje u bihromate je samo tada sprovedljivo, kada to dozvoljava istovremeno razlaganje drugih sastojaka legure. Tako je istovremeno spravljanje bihromata i manganata isključeno, pošto je stvaranje manganata, kao što je poznato, vezano za prisustvo jednog jako alkalnog medijuma, u kome bihromati prelaze u monohromate.

Ovaj postupak pruža osim već pomenutih preimućtava prema napred opisanim postupcima za spravljanje mono-ili bihromata od hrom-gvožđe-legura i to daljnje preimućstvo, što se, osim gvožđa i ugljenika, čiji su produkti oksidacije skoro bez vrednosti, javljaju i drugi sastojci legura, koji se dadu pri oksidaciji hroma u jednom radnom hodu prevesti u dragocena kiseonična jedinjenja. Kao međuprodukat dobiva se prema postupku n .pr. jedna legura, koja se sastoji od 60% hroma, 15% fosfora, 20% gvožđa i 5% ugljenika. Kod jedne takve legure dolazi na 100 delova hroma samo 41,6 deo bezvrednosne materije, kao što je gvožđe i ugljenik, dok u ferohromu dolazi na 100 delova hroma prosečno 65—67% bezvrednosnih sastojaka.

Primeri;

1) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 175 delova hromne rude (50% Cr_2O_3 i 15% FeO), 175 delova sirovog fosfata, 70—90 delova koksa od mineralnog ulja i 75—100 delova silicijeve kiseline. Dobiva se jedna hrom-fosfor-gvožđe-legura, koja sadrži 50—55% hroma, 13—17% fosfora, 20—25% gvožđa, 0,25—2,5% ugljenika i 4—9% silicijuma.

50 delova te fino usitnjene hrom-fosfor-gvožđe-legure obrađuje se sa 128 delova kalijevog hidrata i 250 delova vode u jednom autoklavu za mućkanje u roku od 6 sati

pri 200–250° sa kiseonikom pod pritiskom. Fosfor kao i hrom bivaju kvantitativno razloženi.

Rastvor oceden od ostatka sadrži hrom u obliku kalijevog monohromata i fosfor kao trikalijev fosfat, koji se mogu odvojiti na poznati način pomoću kristalizacije. Takođe se može lužini, koja sadrži hroma i fosfat dodati ekvivalentna količina fosforne kiseline i hrom se staloži kao teško rastvorljivi kalijev bihromat, dok bikalijev fosfat ostaje u rastvoru i posle se može dobiti putem kristalizacije. Pod izvesnim okolnostima pri mokrom oksidišućem razlaganju, naročito pri upotrebi alkalija ili materija, koje daju alkalije n. pr. alkalijevog hromata u potrebnim količinama za stvaranje alkalijevog bihromata i monoalkalijevog fosfata, stvaraju se u vodi nerastvorljivi kompleksni fosfati, koji sadrže gvožđe i alkalije. U tom slučaju može se izostaviti odvajanje pomoću frakcionisane kristalizacije, nerastvorljivi fosfat može se odvojiti, a rastvor preraditi, na bihromat.

2) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 175 delova hromne rude (49,1% Cr_2O_3 i 15,1% FeO), 150 delova sirovog fosfata, 80–90 delova kokska od mineralnog ulja i 95–100 delova silicijeve kiseline. Dobiva se jedna hrom-fosfor-gvožđe-legura, koja sadrži 54,7% hroma, 15,2% fosfora, 22,3% gvožđa i 7,7% ugljenika.

100 delova te fino usitnjene hrom-fosfor-gvožđe-legure zagreva se sa 670 delova trikalijevog fosfata i 670 delova vode u jednom autoklavu za mućkanje u toku od 6–10 časova, sa kiseonikom pod pritiskom na temperaturu od 200–250°. Dobiveni rastvor, koji sadrži hrom i fosfor u obliku kalijevog hromata i dikalijevog fosfata ocedi se od ostatka, koji sadrži gvozdeni oksid i preraduje se putem frakcionisane kristalizacije. Hrom se razlaže praktički kvantitativno, a fosfor sa oko 80–90%.

3) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 2000 delova hromne rude (50% Cr_2O_3 1000 delova braunštajna (45–50% Mn.), 800–1000 delova kokska, 250–300 delova kreča i 400 delove fluspata. Dobiva se jedna hrom-mangan-gvožđe-legura, koja sadrži 40–50% Cr, 22–26% Mn, 18–20% Fe, 5–7% C i 2% Si.

100 delova te hrom-mangan-gvožđe-legure fino se usitne i zagrevaju na 150–200° pod pritiskom u autoklavu u toku od oko 6 časova sa 600–700 delova 50%-ne kalijeve lužine u prisustvu kiseonika.

Po završetku reakcije ostavi se reakciona masa da se ohladi i suvišna kalijeva lužina, u kojoj su stvoreni hromat i manganat

teško rastvorljivi ocedi se ili preimućstveno odcentrifugira. Odcentrifugirana suvišna lužina koncentriše se i vraća se natrag u rad.

Odcentrifugirani materijal rastvara se u hladnoj vodi, preimućstveno u razređenoj alkalijevoj lužini, i hladan rastvor, koji sadrži hromat i manganat, odvoji se ceđenjem od ostataka koji sadrže gvozdeni oksid. Zatim se rastvor podvrgava jednoj već poznatoj obradi oksidisanja sa hlorom ili ozonom ili sl., čime se manganat prevodi u teško rastvorljivi permanganat. Po odvajanju kalijevog permanganata, koncentriše se lužina, koja sadrži kalijev monohromat i kalijev hromat se taloži putem kristalizacije. Sa uspehom se može raditi i tako, da se u monohromat-lužinu doda ekvivalentna količina mineralne kiseline, da bi se staložila sa hromne kiseline u obliku teško rastvorljivog kalijevog bihromata. Razlaganje hroma i mangana uspeva praktički kvantitativno.

4) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 2000 delova hromne rude, 1000 delova titanove rude (6–65% TiO_2 800–1000 delova kokska, 80–100 delova kreča i 40 delova fluspata. Dobija se jedna hrom-titan-gvožđe-legura, koja sadrži oko 44% Cr, 20% Ti 28% Fe, 5% C i 3% Si.

120 delova te hrom-titan-gvožđe-legure obrađuju se sa 450 delova 20%-ne natrijeve lužine nekoliko sati u autoklavu za mućkanje pri 200–250° uz prisustvo kiseonika pod pritiskom.

Po hlađenju cedi se reakciona masa, lužina, koja sadrži monohromat, koncentriše se i natrijev monohromat se odvaja pomoću kristalizacije. Ostatak, koji sadrži gvozdeni oksid i titan u obliku rastvorljive fino raspoložene titanove kiseline, obrađuje se sa suvišnom mineralnom kiselinom, preimućstveno sumpornom kiselinom. Rastvor titanove i sumporne kiseline odvoji se od nerastvorljivog ostatka, koji sadrži gvozdeni oksid i slobodna titanova kiselina odvaja se na već poznat način pomoću hidrolize. Razlaganje hroma i titana uspeva praktički kvantitativno.

5) 120 delova hrom-titan-gvožđe-legure spravljene prema primeru 2, fino se usitni i zagreva se sa 200–250 delova 20%-ne natrijeve lužine nekoliko sati u jednom autoklavu za mućkanje na 250–300°. Za vreme zagrevanja sprovodi se jedna struja kiseonika ili vazduha kroz uređaj. Kiseonik vrši sa jedne strane oksidišući razlaganje legure, a sa druge strane odstranjuje ugljenu kiselinu, stvorenu pri oksidaciji legure.

Po završetku reakcije ocedi se nerastvorljivi ostatak i rastvor, koji sadrži razloženi hrom kao natrijev bihromat koncentriše se

i dovodi do kristalizacije. Ostatak sadrži titan u vidu fino raspodeljene titanove kiseline pored gvođenog oksida i nešto silicijeve kiseline. On se prerađuje kao što je opisano u primeru 2.

6) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 350 delova hromne rude ($50\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, $20\% \text{FeO}$), 350–400 delova sirovog fosfata, 220 delova manganove rude ($45\% \text{Mn}$), 220 delova koksa i 100–150 delova silicijeve kiseline. Dobiva se jedna hrom-fosfor-mangan-legura, koja sadrži 32–36% Cr, 10–15% P, 20–25% Mn, 15–20% Fe, 4% C i 4.7% Si.

100 delova takve fino isitnjene hrom-fosfor-mangan-legure ($36\% \text{Cr}$, $24\% \text{Mn}$, $11\% \text{P}$, $18\% \text{Fe}$, $4\% \text{C}$, i $7\% \text{Si}$) obrađuje se sa oko 750 delova 50%-ne kalijeve lužine u jednom autoklavu za mućkanje nekoliko sati pri $150-250^\circ$ sa kiseonikom pod pritiskom. Po hladjenju na 100° vadi se reakciona masa iz uređaja i ostavlja se da se ohladi.

Produkt se oslobodi centrifugiranjem ili odsisavanjem od najvećeg dela suviše kalijeve lužine, u kojoj su stvoreni hromat, fosfat i manganat samo neznatno rastvorljivi. Odvojena lužina može se posle koncentrisanja i posle taloženja eventualno prisutne silicijeve kiseline upotrebiti za ponovno razlaganje.

Alkalni ostatak rastvara se u vodi odnosno u razređenoj kalijevoj lužini, rastvor se odvaja od ostatka, koji se uglavnom sastoji od gvođenog oksida i oksidiše se hlorom ili ozonom. Posle odvajanja teško rastvorljivog kalijevog permanganata, prerađuje se lužina, koja sadrži samo neznatne količine permanganata, na kalijev hromat i kalijev fosfat, koji se mogu dobiti u čistom stanju pomoću frakcionisane kristalizacije. Eventualan talog manganovog dioksida, koji potiče od malih količina raspadnutog permanganata, odstranjuje se ceđenjem.

Sa uspehom se postupa tako, da se po odvajanju permanganata dodaje u rastvor hromata-fosfata, fosforna kiselina, usled čega kristališe teško rastvorljivi kalijev bihromat, dok se rastvor, koji sadrži dikalijev fosfat prerađuje dalje na isti. Ako hoće da se izrađuje kalijev fosfat, onda se može u rastvor, koji sadrži dikalijev fosfat, dodati gore pom. odvojena, suvišna kalijeva lužina i stvorena trikalijeva so odvojiti pomoću kristalizacije. Razlaganje hroma, fosfora i mangana vrši se praktički kvantitativno.

7) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 350 delova hromne rude ($50\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, $15\% \text{FeO}$), 350–400 delova sirovog fosfata, 350–400 delova titanove rude ($60-65\% \text{TiO}_2$), 150–200 delova koksa od mineralnog ulja i 150–

200 delova silicijeve kiseline. Dobiva se jedna hrom-fosfor-titan-legura, koja sadrži oko 35% Cr, 10–12% P, 20% Ti, 20–25% Fe, 3% C i 4–7% Si.

100 delova te fino usitnjene hrom-fosfor-titan-legure obrađuje se sa 350 delova 30%-ne natrijeve lužine u autoklavu za mućkanje pri $150-250^\circ$ sa kiseonikom. Po završetku razlaganja dodaje se u reakcionu masu vruća voda, nerastvorljivi ostatak, koji se sastoji od titanovog oksida i gvođenog oksida, ocedi se i ispere.

Rastvor, koji sadrži natrijev monohromat i trinatrijev fosfat zagreva se izvesno vreme da ključa, da bi se u svakom slučaju staložile male količine titanove kiseline koje su se rastvorile. Bistri rastvor se koncentriše i prerađuje se pomoću frakcionisane kristalizacije na natrijev monohromat i trinatrijev fosfat.

Ostatak, koji sadrži titanovu kiselinu u lako rastvorljivom obliku, obrađuje se mineralnom kiselinom, preimućstveno sumpornom kiselinom, pri čemu titanova kiselina ide u rastvor, dok gvođeni oksid u glavnom ostaje nerastvoren. Iz rastvora, koji sadrži titanov sulfat, taloži se titanova kiselina na poznat način pomoću hidrolize i dalje se prerađuje. Razlaganje hroma, fosfora i titana vrši se praktički kvantitativno.

8) U električnoj peći se rastapa redukujući i neprekidno jedna mešavina od 175 delova hromne rude ($50\% \text{Cr}_2\text{O}_3$ i $15\% \text{FeO}$), 272 dela sirovog fosfata ($14-15\% \text{P}$), 100 delova koksa od mineralnog ulja i 100–125 delova kvarca. Dobiva se jedna hrom-fosfor-gvožđe-legura, koja sadrži oko 50–53% hroma, 20–25% fosfora, 20–25% gvožđa, 0,2–2.5% ugljenika i 2–6% silicijuma.

Osim gornje legure dobiva se oko 12–13 delova fosfora, koji se taloži u priključenim kondenzacionim sudovima. Dodatak kvarca zavisi naravno od sastava hromne rude i sirovog fosfata. On se može lako odmeriti, da nastane jedna lako tekuća šljaka, koja se na pogodnom mestu peći vadi s vremena na vreme. Hrom-fosfor-gvožđe-legura vadi se iz peći sa jednog dublje postavljene mesta.

Iskorišćenje legiranog hroma iznosi oko 95%, dok isto fosfora u legiranom i slobodnom obliku iznosi oko 85–90%.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu soli 6-tovalentnog hroma uz istovremeno dobivanje dragocenih kiseonikovih jedinjenja, naznačen time, što se materije, koje sadrže hrom, kao na pr. hromna ruda, hromov oksid u mešavini sa jedinjenjima, koja se mogu redukovati. ta-

kvih metala ili metaloida, koji su u stanju da reaguju pri mokrom oksidišućem razlaganju sa prisutnim alkalijama ili materijama, koje daju alkalije i u mešavini sa ugljenom uz dodatak silicijeve kiseline ili bez ovog dodatka i ili materija, koje sadrže kreč, redukuju n. pr. u električnoj peći, što se dobiveni hrom, pored ostalih produkata, koji sadrže dragocene sastojke legure podvrgava mokrom, oksidišućem razlaganju u prisustvu alkalija ili materija, koje daju alkalije, probitačno u toploti i pod pritiskom, i što se pri tome dobivene mešavine mono-ili bihromata odvajaju na već poznat način od kiseonikovih jedinjenja nastalih iz drugih sastojaka legure.

2.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se pri termičnom redukujućem razlaganju upotrebljuju pored materija, koje sadrže hrom i fosfati.

3.) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se pri redukujućem termičkom raz-

laganju upotrebljuju pored materija, koje sadrže hrom više jedinjenja, koja se mogu redukovati i to takvih elemenata, koji su u stanju da reaguju pri mokrom oksidirajućem razlaganju sa alkalijama, ili materijama koje daju alkalije.

4.) Postupak prema zahtevu 1-3, naznačen time, što se pri termičkom redukujućem razlaganju upotrebljuju pored materija, koje sadrže hrom i fosfate jedinjenja takvih elemenata, koja se mogu redukovati, koji su elementi u stanju da reaguju pri mokrom oksidišućem razlaganju sa prisutnim alkalijama, ili jedinjenjima koja daju alkalije.

5.) Postupak prema zahtevu 1-4, naznačen time, što se količine upotrebljenih materija koje sadrže hrom, kao i eventualno drugih prisutnih jedinjenja, koja se mogu redukovati, odmeravaju tako u odnosu prema količini fosfata, da se fosfor oslobođen pri redukcionom procesu vezuje samo delimično u legure, koje sadrže fosfor.