

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 12 (6)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1. Jula 1931.

PATENTNI SPIS BR. 8093

Superfine Chemicals Limited, London, Engleska.

Postupak za proizvodnju kristalnih supstancu.

Prijava od 12. maja 1930.

Važi od 1. oktobra 1930.

Traženo pravo prvenstva od 13. maja 1929. (Engleska).

Ovaj se pronalazak odnosi na jedan postupak za proizvodnju kristalnih supstancu, a naročito na proizvodnju soli u jednom poboljšanom odliku, koji je poglavito korisan za to, što soli načinjene u ovom obliku, pokazuju veću rastvorljivost u odnosu na iste soli ili supstance u običnom kristalnom obliku. Ova povećana rastvorljivost dolazi otuda što su povećane površine koje se izlažu, kada se soli proizvode prema ovom pronalasku. I ako se postupak prema ovom pronalasku može primeniti na veliki broj kristalastih supstancu, kako će to biti u daljem označeno, ima se razumeti da se taj postupak ipak ne može primeniti na sve tome slične supstance.

Pojava supersaturacije sonih rastvora bila je poznata već mnogo godina u laboratorijama, a tako je isto bilo postignuto, da se kristalizacija tako presičenih rastvora započne sejući kroz rastvor neki od kristala rastvorenog materijala. Prema ovom pronalasku, koji se bavi sa materijama, koje obično daju vrlo nestabilne presičene rastvore, to jest, presičene rastvore, koji su oseljivi, na primer, prema vibracijama, nađeno je da se može učiniti da se i takve materije dobiju u presičenim rastvorima u komercijalnom obliku. Pažljivim ispitivanjem nađeno je, da se i iz takvih presičenih rastvora mogu proizvoditi kristalasta tela na veliko, ako se preduzmu izvesne predostrožnosti naročito u pogledu hlađenja ra-

stvora u potpuno mirnom stanju, u sudovima, čije su površine uglučne i bitno neprekidne a na način da se spreči svako isparavanje rastvora na izloženim površinama. Kristalizacijom takvih rastvora na pogodnim temperaturama i koncentracijama moguće je dobiti bolje proizvode koji se mogu staviti na pijacu verovatno sa nižom cenom, ali u svakom slučaju bez povećanja koštanja proizvodnje takvih proizvoda, naročito u poređenju na one, koji se sada obično proizvode. Pri tome, ovi proizvodi, naši proizvodi, imaju i to preimućstvo nad običnim komercijalnim proizvodima, što lepše izgledaju i što se lakše rastvaraju.

Prema tome, postupak se sastoji u pripremanju jednog vrelog presičenog rastvora supstance u pitanju, u hlađenju tog rastvora u mirnom stanju tako, da nastupi presičenost, pri čemu se to sve obavlja u sudovima napred pomenutog tipa, uz sprečavanje isparavanja na površini jednim od od postupaka, koji će niže dole biti pomenuti, i u sejanju i mešanju odn. sejanju ili mešanju, presičenog rastvora na pogodnoj niskoj temperaturi, čime se prouzrokuje da se rastvoreni materijal naglo izdvoji u kristalastom obliku, čije su površine vrlo velike u odnosu na masu.

Ma da ovaj postupak iziskuje malo više pažnje nego što se to obično iziskuje u poznatim komercijalnim postupcima za kri-

stalizaciju materijala, od velikog je preimućstva da se skoro sva dobijena kristalasta masa može iskoristiti kao trgovački artikl, što nije uvek, a često uopšte i nije slučaj pri običnom kristalisanju, gde se čvrst aglomerat načini po bokovima i na dnu suda, pri čemu se još načini i kora na površini rastvora. Ovi čvrsti kristalasti aglomerati, u slučajevima prvoklasne robe, moraju se izdvojiti i ponova kristalirati u narednom postupku, pošto se oni ne mogu prodati, jer su čvrsti, zajedno sa glavnim proizvodom. Vrlo često ove bočne čvrste kore sačinjavaju skoro 20% materijala, koji bi se mogao dobiti. Naprotiv, pri ovom postupku, kristali se proizvode bilo kao rasuta masa, bilo kao ispletena masa, koja se lako raspada pri i najmanjem uznemirenju, i koja se lepi vrlo malo, ali nikako za zidove i dno suda. Sve što se može učiniti u takvim slučajevima, jeste da se u mesto da se pažljivo vade središni delovi kristalaste mase, kao što je je to vrlo često praksa, prvo se ocedi sav suvišan rastvor, pa se zatim stavi celokupan sadržaj iz kristalizacionog suda u neku napravu za izvlačenje vlage ili tome slično, čime se sav suvišan rastvor, koji prijanja za kristale, iscrpe. Prema tome, i ako postupak iziskuje povećanu pažnju pri radu i pri hlađenju, povećani dobitak kristala, poboljšan kvalitet i formacija proizvoda, uz vrlo lako izdvajanje njegovo iz osnovnog rastvora, više nego isplaćuje potrebnu prvobitnu pažnju.

Supstance, koje se prerađuju prema ovom pronalasku, obično pokazuju definitivne kristalne karakteristike sasvim različite od kristala iste materije, koji su dobijeni na uobičajeni način. Obično se razlika pojavljuje u tome, što se vrši smanjenje raščena kristala u jednom ili više pravaca.

Vrlo je važno da se za vreme kristalisanja spreči isparavanje tečnosti, jer se za vreme takvog isparavanja obrazuje kora na površini, koja teži da odmah proizvede kristalizaciju. Isto je tako potrebno da se spreči svako uznemiravanje tečnosti za vreme hlađenja, pošto i to isto iako može da proizvede kristalizaciju.

Što se tiče ove druge tačke, pokazano je da strujanje tečnosti, usled nejednakog hlađenja, ne mora u nekim slučajevima da prouzrokuje kristalizaciju, dok u nekim drugim slučajevima suviše brzo hlađenje spoljnih površina odmah prouzrokuje kristalizaciju. Isto tako, u mnogim slučajevima oštar udar o sud, u kome se vrši kristalizacija, prouzrokuju njeno naglo širenje.

Prisustvo oštih tačaka u tečnosti isto tako izgleda da u svima slučajevima ide u prilog kristalizaciji zasićenog rastvora,

i usled toga, potrebno je da se kristalizacioni sudovi, koji se u postupku upotrebljavaju, načine sa glatkim unutrašnjim površinama i da su tako sagrađeni da im poluprečnik krivine, na ma kojem delu površine ne iznosi manje od približno 12 mm, ma da ipak i oštrije krivine nisu sasvim ubitačne za kristalizaciju. Celokupna je površina sudova za kristalizaciju, obično sa velikim preimućtvom, prevučena sa nekim emaljem, koji je, šlo je moguće više slobodan od šupljina i pora i drugih nejednakosti.

Kristali, koji se dobijaju mešanjem ili potresanjem tečnosti obično su manjih razmera, nego kristali, koji se dobijaju zasejavanjem, ili se u svakom slučaju jako razlikuju od kristala, dobijenim običnim postupcima. Deset minuta obično je potrebno da se dobije kristalisanje celokupne moguće sadržine kristala. Isto tako nađeno je u nekim slučajevima, da je sigurnost presičenja veća, u koliko je sud manji. To je, donekle, sasvim očevidna stvar jer ima mnogo više izgleda da će se prerana i nepravilna kristalizacija započeti pre u većem sudu nego u manjem, te će prema tome, izbor veličine kristalizacionog suda zavisiti uglavnom od substance, koja se prerađuje i od pažnje, sa kojom je rastvor pripremljen. Prema tome, primera radi, u slučaju magnezium sulfata nađeno je, da se supersaturacija lako postiže, čak i ako rastvor sadrži čvrstih nečistoća kao što se obično nalaze u trgovačkim proizvodima i vrstama tih supstancija.

S druge strane, u slučaju natrium karbonata, potrebno je da se osigura da se rastvor, koji se ima presiliti, potpuno oslobodi od materije u suspenziji. U slučajevima nekih rastvora, nije nikako moguće da se dobije supersaturacija vrelog rastvora, koje bilo zasićenosti. U drugim slučajevima opet, vrlo je lako dobiti supersaturirani rastvor iz ma kojeg vrelog rastvora ako je samo dovoljno zgusnut.

U pogledu sprečavanja obrazovanja kore na površini tečnosti za vreme dok se hladi, jedan od načina da se to postigne jeste taj, što se vrela tečnost, za vreme hlađenja, prekrije jednim slojem vode. To se mora učiniti, u koliko je to pažljivije moguće i bez ikakvog uznemiravanja nižih slojeva rastvora. Isto tako utvrđeno je da nema nikakvog značenja da li će nasuta voda biti hladnija ili toplija od rastvora, jer u oba slučaja diuzija nije značajna, za vreme, koje je potrebno da se rastvor ohladi. Isto je tako bilo moguće da se spreči obrazovanje kore na površini tečnosti poklapajući sud sa jednim pasentnim poklopcem iznad površine tečnosti. Na taj se način atmosfera održava postojano zasićenom;

u koliko se sud hladi, jedan se deo vodene pare zgusne i na površini tečnosti i na donjoj strani poklopca. Ali, pošto kapljanje vode, u nekim slučajevima, može da proizvede dovoljno uznemirenja zasićene tečnosti da se otpočne kristelizacija, to se prilike za upotrebu ovog načina moraju utvrditi pokušajima. Kapljanje vode može se sprečiti odgovarajućom konstrukcijom poklopca, tako da se kondenzovana voda radije skuplja na obodu poklopca i odatle mirno otiče niz zidove suda do u zasićenu tečnost.

U nekim je slučajevima nađeno za korisno, da se upotrebi sloj od neke tečnosti, koja se sa vodom ne meša, da bi se time sprečilo stvaranje kore na tečnosti. Jedan primer za to jeste boraks, koji i ako se lako ne može naterati da dade presićeni rastvor pri srednjim koncentracijama, daje iste pri jakim koncentracijama vrlo lako, i može se ukazati na njega kao primer gde se supersaturacija pojavljuje samo onda, kada je površina rastvora prekrivena nekom tečnošću, koja se ne meša sa vodom, recimo, parafinom.

Vodeni sloj može se stvoriti nad rastvorom bez jakog uznemiravanja na razne načine, ali je nađeno kao zgodno, da se na rastvor pusti da pliva jedna tanka daščica ili neki drugi lagani materijal, pa se zatim pusti da voda curi na to parče daščice, odakle se ona širi preko ostale površine vrelog rastvora. Kada se dovoljno vode nalije, obično oko 12 mm, mala se daščica ukloni što je moguće pažljivije, i tečnost se ostavi da se rashladi.

Sledći primeri služiće kao prikaz određenih temperatura, koncentracija i predostrožnosti koje se moraju preduzimati prema ovom pronalasku u slučajevima izvesnih važnijih supstancija, za koje je nađeno da se ovaj pronalazak može na njih primeniti.

Primer 1.

Hepta-hidrat magnezijum sulfata ($MgSO_4 + 7H_2O$) obično poznat pod imenom „Epsom“ soli, može se pripremiti u obliku vrlo sitnih lako rastopljivih iglica, hladeći njegov rastvor specifične težine od 1.33 na $100^\circ C.$, tako da supersaturacija nastupi, pa se taj rastvor zaseje kristalima na temperaturi od $20^\circ C.$, kada se dobije kristala od približno $1\frac{1}{2}$ kgr na 3.78 litara prvobitnog rastvora. Kao primer, daje se na 36 litara hladnog rastvora specifične težine 1.25 na $15^\circ C.$, 19.7 kgr obične kristalaste Epsom-soli, što će, pri zagrevanju dati 48.6 litara potrebnog vrelog rastvora, ili alternativno, 2 litra vode i 3 kgr Epsom-soli pri zagrevanju daće 3.76 litara potrebnog vrelog rastvora. Gustina dobijenog

proizvoda upoređena sa gustinom obične Epsom soli stoji u razmeri 65:100 i ovaj se proizvod odlikuje mnogo lakšim rastvaranjem nego obična so.

Magnezijum sulfat, kako se obično dobija kao redovan trgovački proizvod, sadrži vrlo veliku proporciju nerastvornih nečistoća, pa i ako presićeni rastvor ove soli nije osetljiv prema njima, kao što je to slučaj kod nekih drugih supstancija, presićeni rastvor treba da se filtruje pre nego što se počne hladiti, ako se želi dobiti farmaceutički proizvod prvoklasne vrednosti.

Primer 2.

Deka-hidrat natrium karbonata ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) obično poznat kao „soda za pranje“ može se dobiti kao svetlucave ljuspe zasejavanjem na oko $20^\circ C.$, presićenog rastvora načinjenog hladeći rastvor specifične težine od 1.24 na $50^\circ C.$ Tako, 2.5 litara vode i 4.47 kgr obične kristalne sode za pranje daće oko 5.6 litara vrelog rastvora. Kristalni proizvod iznosi oko $2\frac{1}{2}$ kgr na 3.78 lit. prvobitnog rastvora.

Ovaj je proizvod od naročite upotrebe pri pravljenju raznih soli za kupanje, pošto je njegova rastvorljivost vrlo velika naročito kada se upoređi sa običnim proizvodom, jer su kristali u obliku tankih ljuspica. Nađeno je da je natrium karbonat mnogo oseljiviji od magnezijum sulfata u pogledu prisustva nečistoće, a tako isto i u pogledu naglog hlađenja. Dok magnezijum sulfat može biti hlađen u rukavcu sa hladnom vodom, natrium karbonat mora se mnogo sporije hladiti, da bi se izbeglo obrazovanje kompaktnih masa na bokovima suda.

Primer 3.

Natrium sulfat, čiji je deka-hidrat poznat pod imenom „Glauberove soli“ ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) može se dobiti u obliku vrlo velikih tankih ljuspi iz rastvora od 450 kgr kristalastog natrijum sulfata u 250 litara vode ohlađenog od $50^\circ C.$, na kojoj temperaturi ima specifičnu težinu od 1.25. Dobitak kristala iz ove količine iznosi oko 150 kgr.

Menjajući koncentraciju prvobitnog rastvora, formacija i veličina kristala može se menjati do znatnih granica, kao što je to slučaj i sa natrijum karbonatom. Ta se varijacija najbolje prikazuje u slučaju natrijum-tiosulfata.

Primer 4.

U niže dole datoj tabeli prikazuje se kristalna formacija penta-hidrata natrijumovog, ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) koja se dobija zasejavanjem rastvora natrijum tiosulfata različitih koncentracija uz odgovarajuće specifične težine na $60^\circ C.$

- a) Specifična težina 1.39 vrlo velike igle (mali dobitak)
- b) Specifična težina 1.44 Formacija koja se nalazi između igala i ljuspi.
- c) Specifična težina 1.5 Grube ljuspe i ljuske
- d) Specifična težina 1.59 Fine mekane pločice ili ljuspice.

Primeru radi, brzina rastvaranja u jednakim količinama hladne vode za jednake težine pod istim uslovima, izlazi:

Obični kristalni hiposulfit (tiiosulfat) rastvorio se u 3 min.

Proizvod pod „c“ rastvorio se u dva minuta.

Proizvod pod „d“ rastvorio se potpuno za jedan minut.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju supstancu

u lako rastvorljivom kristalnom obliku, naznačen time, što se u jednom sudu, čije su unutrašnje površine glatke i neprekidne, proizvede relativno velika količina presičenog rastvora te supstance hladeći prvobitno vreli i koncentrisani rastvor te supstance u mirnom stanju, što se za to vreme sprečava isparavanje tečnosti na izloženim površinama, i što se tako ohlađeni rastvor uzdrma ili zaseje, ili se i uzdrma i zaseje kristalima, da bi se otpočela kristalizacija pomenute supstance.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time što se konvekzione struje kroz tečnost, usled hlađenja, umanjuju usporavajući hlađenje.

3. Postupak prema zahtevu 1 ili 2, naznačen time što se tečnost, koja se hladi, čuva od spoljnih uznemiravanja kao što su vibracije ili neki drugi mehanički uzroci i dejstva.