



PATENTNI SPIS ŠTEV. 2764.

Henry Harris, London

Postopek za rafiniranje svinca s pomočjo alkalijevega hidroksida in podelovanje pri tem navstajajočih produktov ter sličnih produktov, ki poleg natrijevega hidroksida vsebujejo arzen, kositer, antimon in pod.

Prijava z dne 2 decembra 1923.

Velja od 1 aprila 1924.

Prvenstvena pravica z dne 4 decembra 1922 (Anglija)

Izum se tiče postopka za odstranitev gotovih snovi, zlasti arzena, kositra in antimona, iz svinca ali svinčenih zlitin, ki vsebujejo antinom, arzen in kositer, in v danih primerih tudi druge kovine. Pri doslej po svinčenih topilnicah običajnih postopkih za rafiniranje svinca, da se odstranijo njegove nečistoče arzen, kositer in antimon, so postopali tako, da so te nečistoče oksidirali s pomočjo počasnega, redovito v plameni peči izvršenega oksidacijskega procesa, pri čemur se je ob enem oksidirala tudi znatna množina svinca. Poleg očiščenega svinca se je dobil produkt, ki se obstojal iz zmesi oksidov antimona, arzena in kositra s svinčnim oksidom. Podelovanje tega produkta v svrhu pridobivanja njegovih sestavin se je moglo vršiti samo s pomočjo dolgotrajnega in stroškovitega plavžarskega postopka in je povzročalo znatne izgube na kovinah, ki so se v njem nahajale. Mesto tega splošno običajnega postopka se more nečisti svinec podelovati tudi v talilnem raztopu z alkalijevimi oksidi (n. pr. natrijevim hidroksidom), in sicer namenu primerno v zmesi z alkalijevimi kloridi (n. pr. natrijevim kloridom) in ob pridodatku oksidacijskih sredstev, (kakor je n. pr. natrijev nitrat ali natrijev klorat). Ako se ta poslednji postopek izvrši pri primerni temperaturi, (n. pr. pod 500° C, prednostno med 400° in 420°), se razen čistega svinca dobi solni raztop, ki je prost svinčnega oksida ter vsebuje antimon, arzen, ko-

siter in pod. v oksidični obliki ali v obliki oksidičnih spojin z natrijevim oksidom.

Po pričujočem izumu se po tem zadnjem postopku dobljena zmes, torej produkt, ki vsebuje poleg natrijevega oksida in eventuelno kuhinjske soli oksidirane nečistoče svinca, posebno antimon, arzen in kositer v obliki uporabljivih produktov pridobivajo ločeno drug od drugega, ampak da se tudi glavna množina natrijevega hidroksida zopet pri dobiva kot taka, tako da se more iznova uporabljati za rafinacijo nadaljnjih množin nečistega svinca ali svinčenih zlitin.

Za izvedbo izuma se obdeluje nečisti svinec ali svinčena zlitina v talilnem raztopu pri temperaturi, ki leži prednostno med 400° in 420° , z raztaljenim natrijevim hidroksidom, ki vsebuje prednostno n. pr. natrijev klorid, in ki se mu pridodene kako oksidacijsko sredstvo n. pr. natrijev nitrat. Tesna spojitev raztaljenega svinca s solnim raztopom se n. pr. pospešuje s tem, da se na pr. solni raztop pusti teči zgoraj noter, spodaj pa odteči, in se to zadostno pogosto ponavlja s tem, da se spodaj odtečeni svinec prevede nazaj na površino solnega raztopa.

Ko se na ta način vse sestavine svinca ali svinčene zlitine, ki se imajo odstraniti, posebno antinom, arzen in kositer, prešle v solni raztop, se obdeluje solni raztop v svrhu raztopitve z vročo vodo. Ako se nahaja antimon v solnem raztopu, je mogoče ločiti, kakor

se je ugotovilo, po izumu, ves antimon v obliki natrijevih spojin (natrijev antimonat ali natrijev antimonit) od ostalih sestavin raztopine s tem, da se pusti, da se natrijevo antimonove spojine iz raztopine obore. Pokazalo se je namreč, da so v solnem raztopu se nahajajoče antimonove spojine v raztopini solnega rastopa neraztopljive.

Nadaljno podelovanje raztopin v svrhu pridobivanja arzena in kositra temelji na dejstvu, da se odločiva arzen iz vroče, vodnate raztopine arzena, vsebujoče arzen in visoko vsebnost natrijevega hidroksida, v obliki natrijevega arzenata pri ohlajenju potom kristalizacije, to se pravi, da je natrijev arzenat tako težko raztopljiv v vodi, ki vsebuje mnogo natrijevega hidroksida, da se docela izkristalizira pri gotovi temperaturi raztopine.

Odločevanje v raztopini se nahajajoča kositra temelji na novem doznanju, da se more kositer odločivati s pomočjo arzena. Našlo se je namreč, da se kositer skupaj z natrijevim arzenatom kot natrijevo spojino (natrijev stanat) izločiva, predpostavljeno, da je v raztopini dovolj natrijevega arzenata. Ako natrijevega arzenata ni v zadostni množini, se natrijev stanat ne odločiva ali le nepopolno. Za popolno odločevanje kositra je potrebno, da vsebuje raztopina najmanj tri utežne dele arzena (As) na en utežni del kositra (Sn). Potemtakem so bo po izumu vsebnost arzena v raztopini v nekaterih slučajih še povečala, da se kositer sigurno popolno odloči.

Da se dovede natrijeva arzenova spojina (in s to vred natrijevo kositrova spojina, ako se nahaja kositer v raztopini) iz raztopine do izkristaliziranja, se dovede raztopina z razredčenjem ali izhlajenjem do take koncentracije, da se vrši izkristaliziranje pri ohlajenju raztopine s temperaturo, ki leži znato nad 30° C, do temperature od približno 25° C. Koncentracija, pri koji se izkristaliziranje vrši, more kolebat v širokih mejah. Prednostno pa se vzame koncentracija tako, da se morejo odločivati kristali lahko s centrifugiranjem ali filtriranjem odločiti od tekočine. Ta koncentracija se najbolje ugotovi empirično s predpoizkusom. Ko se je najboljša koncentracija za en gotov slučaj ugotovila, se lahko uporablja specifična teža tekočine, iz koje so se odločili kristali, kot kriterij za pravo koncentracijo, dokler se podeluje raztopina enako ostajajoče sestave. Za raztopino druge sestave (n. pr. take z večjo ali manjšo vsebnostjo na natrijevem kloridu) se mora najugodnejša koncentracija ponovno ugotoviti.

Podelovanje produkta, ki nastane pri obdelovanju nečistega svinca ali svinčenih zlitin z obdelovanjem z natrijevim hidroksidom, even-

tualno v zmesi z natrijevim kloridom, vsebuje n. pr. sledeče faze:

1.) Izdelanje vroče raztopine iz solne mešavine in odločitev neraztopljivega zaostatka, ki lahko obstoji iz v soli suspendiranih delcev kovinskega svinca in antimonovih spojin (kakor natrijev antimonat in natrijev antimonit), od vroče raztopine s tem, da se pusti oboriti ali se jo odlije ali z drugimi ukrepi.

2.) Odločevanje soli arzena (in kositra, ako je isti prisoten) z natrijevim oksidom (natrijevim arzenatom in natrijevim stanatom) iz raztopine, ki se je očistila z oborenjem, dekantacijo ali filtracijo ali pod. od neraztopljivih antimonovih spojin, da se ta (raztopina) ohladi eventualno po izdelanju primerne koncentracije, pri čemur se arzenove in kositrove soli izkristalizirajo; zatem odločitev kristalov od osnovnega luga.

3.) (Ob prisotnosti natrijevega klorida): Koncentracija pri operaciji 2) navstajajočega osnovnega luga v svrhu izsolitve natrijevega klorida (ako se ima le-ta odločiti od natrijevega hidroksida); zatem zopetno pridobivanje natrijevega hidroksida iz tekočine, ki pri tem preostane.

4.) (Ob prisotnosti kositra): Odločevanje kositra iz kristalov, dobijenih pri operaciji 2), z raztopitvijo v vodi, oboritvijo kositra iz raztopine po apnu v primerni obliki n. pr. kalcijevm karbonatu, in ločitev izoborjenih kositrovih spojin iz raztopine.

5.) Izoboritev arzena iz te, pri operaciji 4) navstale raztopine, n. pr. z obdelovanjem z apnenim beležem, ter ločitev izoborjene arzenove spojine od zaostajajoče tekočine.

6.) Zopetno pridobivanje natrijevega hidroksida iz tekočine, dobljene iz operacije 5), z vhlajenjem, eventualno po poprejšnjem očiščenju tekočine; provedba natrijevega hidroksida nazaj v proces rafiniranja svinca.

V naslednjem primeru se nadrobno prikazuje ena izvedbena oblika postopka po izumu, kjer se uporablja pri slučajih, kjer se nahajajo arzen, kositer in antimon v solni zmesi ali raztopi, ki vsebuje razen tega natrijev hidroksid in kuhinjsko sol ter mogoče še druge nečistoče v majhnih množinah.

1.) Mešavina se raztopi v vroči vodi, koje množina se določi, kakor je pozneje navedeno, in ki bodi kolikor mogoče prosta ogljikovikislega apna. Dočim ostane glavna množina nahajajočih se soli antimona neraztopljena, se soli kositra in arzena kakor tudi natrijev hidroksid in natrijev klorid raztope. Vroča raztopina se previdno meša, tako da se neraztopljive antimonove soli obdrži suspendirane in se najprej oborijo samo svinčena zrnca. Med

mešanjem se vroča raztopina odlika z v su-
penziji se nahajajočimi antimonovimi solmi
vred iz raztopilne posode v drugo posodo, pri
čemur ostanejo svinčena zrnca v prvi posodi.

2.) Iz vroče rastopine se pusti oboriti ne-
rastoplene antimonove soli. Pri tem rastopina
ne sme tako ohladiti, da se prične kristaliza-
cija arzenata in stanata, kar se lahko zgodi
pri pridližno 70° C. Rastopina se zatem z od-
livanjem loči od antimonove oborine.

3.) Odlično raztopino, ki mora imeti primer-
no koncentracijo, se pusti ohladiti na 25—30°
C, da se arzenokisle in kositrokisle soli iz-
kristalizirajo. Kakor že omenjeno, se izkrista-
lizira arzenokisla sol, tudi ako ni nikakega
kositra v rastopini. Kositrokisla sol pa izkrista-
lizira samo v prisotnosti arzena in sicer le
tedaj popolno, ako so v rastopini prava mno-
žinska razmjera kositra in arzena in sicer ako
pride na najmanj tri utežne dele arzena en
utežni dele kositra. Radi tega je dobro, da
se pri rafinaciji svinca in njegovih zlitin
na razpolago stoječe vrste svinca in svin-
čanih zlitin tako mešajo, da vsebuje kovi-
na, ki se ima rafinirati in potemtaka tudi
pri rafinaciji dobljena solna mešavina po teži
najmanj trikrat toliko arzena kakor kositra.
Ako kovino na te način mešati ni mogoče, se
naredi zaloge arzenobogate in kositrobogate
rastopine, (ki sobijo pri obdelovanju primerne
svinčene zlitine s postopkom po izumu), in se
doda rastopini, ki se ravno ima podelovati,
potrebno množino ali arzenobogate ali kosi-
trobogate rastopine. Ali pa se arzen pridoda
v kaki drugi prikladni obliki n. pr. kot arze-
nokisla rastopina, kakor se bobi nadaljnjem
poteku postopka. Pri kristalizaciji mora raz-
topina imeti koncentracijo, pri kateri se iz-
ločevajo kristali v obliki, primerni za oblače-
nje od rastopine. Primerna koncentracija se
mora ugotoviti s poizkusi, pri kojih se en po-
iskusni del rastopine ohladi, na ker se nav-
stali kristali odločijo od osnovnoga luga in se
ugotovi spec. teže osnovnega luga. Ako je n.
pr. za rafinacijo svinca uporabljna solna zmes
vsebovala natrijev hidroksid in kuhinjsko sol
približno v utežnem razmerju 3 proti 1, se
pridoda od svinca in antimona oproščeni raz-
topini toliko vode, da znaša njena specifična
teža kakih 1.35. Ako ni nikake kuhinjske soli,
se prinese spec. teža rastopina tudi na prib-
ližno 1.35. Ako se ima cela potrebna vodna
množina upotreblati že pri rastopine solne zme-
si, ze mora ta vodna množina tako umeriti,
da im tekočina po odstranjenju svinčenij zrne,
nerastopljive antimonokisle soli in kristalizira-
re arzeno in kositrokisle soli zgoraj ome-
njeno spec. težo.

Ker prisotnost natrijevega klorida v rasto-
pini zmanjšuje raztopnost antimonovih spojin

in radi tega pospešuje popolno izločevanje an-
timonovih spojin, je dobro, ako v solni zme-
si, ki se ima podeliti, ni nikake kuhinjske soli
ali ne zadosti, pridodati vodi, upotrebljeni za
rastopitev solne zmesi, kuhinjske soli ali druge
primerne soli x zadostni, množini.

Kristali, ki so nastali pri v predstoječem o-
pisani operaciji, se odločijo od svojega os-
novnoga luga s filtracijo ali s pomočjo cent-
rifugiranja. Lahko so onečiščeni z majhno
množino antimonovih spojin.

4.) Od kristalov odločeni osnovni jug, ki
vsebuje malone ves prosti natrijev hidroksid
in kuhinjsko sol (razen one, ki se mehanično
zadrži pri odlučivanju antimonovih soli po
leteh), se v pari do spec. teže 1.6. Pri tej kon-
centraciji se izločiva vsa kuhinjska sol in pre-
ostane rastopina natrijevega hidroksida, ki je
dovolj čista, da se mora iznova uporabiti pri
refinaciji svinca.

5.) Kristali natrijevega arsenata in natrije-
vega stanata, dobljeni pri pod 3 opisni koncen-
traciji se prednostno očistijo mehanično se
jih držečih množin nerastopnih antimonovih
spojin in rastopine natrijevega hidroksida. To
očiščenje se doseže z raztopitvijo kristalov
v vroči vodi, z oborenjem nerastopnih antimo-
novih spojin iz vroče rastopine, ločitvijo vroče
rastopine od nerastopne antimonove soli z od-
livanjem ali pod, ter ohlajenjem vroče rasto-
pine, pri čemur se zopet vrši izkristaliziranje
arzenovih in kositrovih soli. Izločeni kristali
se s centritugiranjem ali filtriranjem zopet op-
roste od svojega osnovnega luga.

6.) Očiščeni kristali oksid-soli arzena in ko-
sitra se potem zopet rastope v vodi. Rasto-
pina obdeluje z določeno množino primerne
apno vsebujoče snovi, kakor je na pr. kalci-
jev karbonat, najboljšje v obliki zmleta krede,
pri čemur je rastopina lahko vroča ali mrzla.
Potrebuj se n. pr. 150 g krede, ki vsebuje
52% CaO, da se obori 100 g kositra. Obori-
na vsebuje praktično ves kositer in le prav
malo arzena. Kositer se odluči od rastopine,
v koji se nahaja arzen.

7.) Arzen vsebujoča rastopina iz operacije
6, ki vsebuje po oboritvi kositra s kalcijevim
karbonatom tudi natrijev karbonat, se potem
dalje obdeljuje da se dobi arzen. Rastopina
se v ta namen kuha z razjednim apnom, pri
čemur obori arsen kot kalcijev arzenat. Raz-
topina se potem razredči in obdeluje z na-
daljeno množino razjednega apna, da se pro-
vede natrijev karbonat, ki je se v rastopini, v
natrijev hidroksid. Tako se konačno dobi raz-
topina, ki vsebuje natrijev hidroksid v prosti
oblik, ki je bil vezan na arzen in kositer. Iz
te rastopine se zopet pridobiva natrijev hid-
roksid ko tak, da se zopet upotreblja pri po-
stopku rafiniranja svinca.

Nekatere izpreembe, opisane izvedbene oblike izuma se opišejo v naslednjem:

6 a) Kristali natrijevega stanata in natrijevega arzenata se obdelujejo z zadotno množino razjednega apna, n. pr. na ta način, da se rastope v vodi in se mrzli rastopni pridoda po 472 g CaO v obliki apnenega beleža na vsakih 1000 g kositra. Dobi se oborina, ki vsebuje ves kositer in nekaj arzena. Glavna množina arzena se nahaja v raztopini, ki se odloči od kositrove oborine.

7 a). Iz te raztopine (6 a) se potem odločiva arzen. To se lahko izvrši na ta način, da se rastopina kuha z obilico apna, da se odluči arzen kot kalcijev karbonat, ali da se rastopina vrati, do koncentracije, pri koji se izkri stalizira natrijev arzenat. Pri tem nastajajoči osnovni lug vsebuje potom glavno množino natrijevega hidroksida, ki se je nahajal v oksisoli arzena in kositra v kemičnem spoju. Iz tega od arzenata oproščenega luga se zopet pridobiva natrijev hidroksid.

6 b) Rastopina kristalov od natrijevega stanata in natrijevega arzenata se lahko obdeluje tudi z alkalijevim bikarbonatom ali ogljikovo kislino. V ta namen se kristali rastope v vodi in se rastopina kuha z natrijevim bikarbonatom, ali pa se prevede tok ogljikove kisline skozi vročo raztopino. Pri tem se odluči kositer v obliki kositrovega oksida ali kositrove kiseline, v raztopini pa ostane natrijev arzenat. Celotni alkali, ki je prvotno tvoril v natrijeven stanatu s kositrom kemično spojino, ostane kot karbonat v raztopini.

7 b) Raztopina, ki vsebuje arzen alkalijev karbonat, se nadalje obdeluje, da se zopet dobi arzen. To se lahko zgodi kakor navedeno pri 7.

6 c) Raztopina kristalov soli arzena in kositra se lahko tudi obdeluje z obilico apna n. pr. s kuhanjem z obilico apnenega beleža. Tedaj se odločita arzen in kositer skupno ter se lahko po znanem postopku ločita. Preostajajoča tekočina vsebuje potem zopet ves alkali, ki je bil prvotno vezan na kositer in arzen.

Samoposebi se razume, da se more iz arzenatne raztopine, dobljene po odločivanju kositra, dobivati tudi druge, arzenatne spojine n. pr. svinčev arzenat.

Konečno se lahko izvrši ločitev kositra in arzena v prvotni raztopini ali v raztopini, dobljeni po zopetni raztopitvi kristalov, tudi z elektrolizo.

Ako se nahaja v obdelovanem svinču ali obdelovani svinčeni zlitini cink, se sprejme ta v raztop natrijevega oksida kot oksid ali natrijev cinkat in se zopet pridobiva z drugim produkti vred v nadaljnjem poteku postopka

Izum se ne omejuje na obdelovanje takih solnih zmesi, kakor nastanejo pri postopku za

rafiniranje svinca, opisanem v predstoječem, ampak se tudi lahko uporablja za podelovanje podobnih, natrijev hidroksid vsebujočih produktov drugega izvora, n. pr. produktov, ki nastanejo pri obdelovanju drugih kovin in rud, n. pr. kositrovih rud z natrijevim hidroksidom.

PATENTNE LASTITVE:

1.) Postopek za odstranitev arzena, kositra, antimona in pod. iz svinca in svinčenih zlitin, in za ločeno pridobivanje iz svinca ali svinčenih zlitin odstranjenih snovi ob zopetnem pridobivanju rabljenih reagencij, označen s tem, da

a) se raztaljeni svinčec ali svinčena zlitina obdeluje z raztaljenim alkalijevim hidroksidom v navzočnosti kakega oksidacijskega sredstva (in eventualno v zmesi s solmi, kakor kuhinjske soli) pri nizkih temperaturah, tako da se v alkalijevem raztopu nahajajo arzen, antimon in kositer, a nikakor svinčeni oksid.

b) se raztopi alkalijev raztop v vroči vodi ali event. v vodi, ki ima raztopljene soli, kakor n. pr. kuhinjsko sol, pri čemur preostanejo antimonove spojine v neraztopni obliki ter nastane vroča raztopina, vsebujoča natrijev hidroksid ter kuhinjsko sol pa arzen in kositer.

c) se odstrani arzen in kositer iz raztopine, dovedene na primerno koncentracijo, z obiljenjem raztopine in izkristaliziranjem arzenovih in kositrovih soli, pri čemur se ob prisotnosti kositra v raztopini skrbi za prisotnost zadostne množine arzena v svrhu popolnega odločivanja kositrovih soli.

d) se zopet v primerni obliki pridobiva iz osnovnega luga, ki preostane po odločivanju potom filtriranja, centrifugiranja itd. izkristaliziranih arzenovih in kositrovih soli, natrijev hidroksid, eventualno po izločenju kuhinjske soli z vparjenjem, v svrhu zopetne uporabe v krogotoku postopka.

e) se kositer in arzen po eventualnem iščenju in zopetni raztopitvi svojega od osnovnega luga ločene kristalne zmesi zapored ali skupaj oboritva s pomočjo kalcijevih spojin ali z drugimi reagencijami na ta način, da se nahaja v kositrovih in arzenovih oleg se nahajajoči natrij v obliki natrijevega hidroksida v tekočini, ki preostane po oboritvi arzena in kositra, in se v primerni obliki pridobiva zopet iz le-te v svrhu zopetne uporabe v krogotoku postopka.

2.) Postopek za podelovanje produktov, dobljenih pri odstranjenju arzena, kositra, antimona in pod. iz svinca ali svinčenih zlitin s pomočjo natrijevega hidroksida, ter drugih podobnih produktov, ki vsebujejo natrijev hidroksid, arzen, kositer, antimon in pod., označen s tem, da se ti produkti v vroči vodi rastope

in se ta raztopina toliko časa drži pri zadostno visoki temperaturi, da se obdrži arzen in kositer v raztopini, dokler se niso od raztopine ločile vse neraztopne sestavine, zlasti neraztopne antimonove spojine z oborenjem, oddivanjem, filtriranjem ali na drugi način.

3.) Postopek za izločevanje arzena iz raztopin, dobljenih po lastitvi 2., in drugih raztopin, ki vsebujejo arzen in natrijev hidroksid, označen s tem, da se vroča raztopina, potem ko se je, ako potrebno, prevedla z razredčenjem ali parjenjem na primerno koncentracijo, do take temperature ohladi, da se privede arzen v obliki natrijevega arzenata do kristaliziranja, nakar se kristali natrijevega arzenata s filtriranjem, centrifugiranjem ali pod. ločijo od osnovnega luga.

4.) Postopek za izločevanje kositra iz raztopin, dobljenih po lastitvi 2., in drugih raztopin, ki vsebujejo kositer in natrijev hidroksid, označen s tem, da se natrijeve in kositrove soli iz raztopine, po potrebi dovedene na pravo koncentracijo, s tem do popolnega ali še bolj popolnega izločevanja s kristalizacijo, da se izkristaliziranje povzroči v prisotnosti kositrovo vsebnost raztopine presegajoče vsebnosti na arzenu v raztopini.

5.) Izvedbena oblika postopka po lastitvi 4., označena s tem, da se razmerje med kositrovo in arzenovo vsebnostjo rastopine tako odmeri, da pridejo na 1 utežni del kositra najmanj trije utežni deli arzena.

6.) Izvedbena oblika postopka po lastitvah 3., 4. in 5. označena s tem, da se rastopina uporablja v taki koncentraciji, da ima spec. težo kakih 1,35, potem ko se je iz nje po ohladitvi na približno 25° C izkristalizirala ali odločila arzenova sol ali zmes arzenove soli.

7.) Postopek za ločitev kositra od arzena v kristalnih zmesih, kakor se dobe po postopkih 1 do 6, označen s tem, da se kositer na ta način obori iz rastopine kristalnih zmesi z obdelovanjem s primerno kalcijevo spojino, da se ne obore znatne množine arzena.

8.) Izvedbena oblika postopka po lastitvi 7., označena s tem, da se za oborenje kositra rabi razjedno apno na mrazu.

9.) Izvedbena oblika postopka po lastitvi 7., označena s tem, da se za oboritev kositra uporablja kalcijev karbonat in da se za sledečo oboritev arzena rabi razjedno apno v taki preobilici, da se pri oboritvi kositra nastali alkalijev karbonat prevede v natrijev hidroksid.

10.) Postopek za ločitev kositra od arzena v kristalnih mešavinah, označen s tem, da se kositer obori iz rastopine kristalne mešavine s pomočjo alkalijevega bikarbonata ali ogljikove kiseline, in da se sledeča oboritev arzena vrši s pomočjo razjednega apna v taki preobilici, da se v rastopini se nahajajoči alkalijev bikarbonat prevede v natrijev hidroksid.

