



# PATENTNI SPIS BR. 1831.

Dr. ing. Wilhelm Justine Kroll, Luxemburg.

Postupak za proizvodjenje legura od zemnoalkalnih metala.

Prijava od 28. marta 1921.

Važi od 1. juna 1923.

Pravo prvenstva od 2. januara 1920. (Nemačka).

Moguće je proizvoditi legure mnogobrojnih metala (kao olova, cinka, antimona, vismuta, aluminijuma, bakra i t. d.) na taj način, da se jedna legura dotičnog metala s jednim alkalnim metalom (ili s jednom mehaničkom smjesom toga metala s alkalnim metalom u slučaju, da se metal ne legira sa alkalnim metalom) žari sa halogenim jedinjenjima zemnoalkalnih metala. Pri tome nastaje jedno uzajamno pretvorenje između zemnoalkalnih halogenih jedinjenja i alkalnih metala u leguri tako, da zemnoalkalni metal udje u leguru a u halogenom jedinjenju zamjeni ga alkalni metal. Pokazalo se kod praktičnog izvođenja, da ova reakcija uzajamnog pretvaranja poslije izvesnog vremena praktično prestaje i to prije nego što je čitava množina alkalnih metala iz legure uklonjena.

Pronalazač je našao tome uzrok i to drži u okolnosti, da s jedne strane halogena so postaje vremenom odveć gusta (valjda poradi toga, što nastaje oxi-chlorid, koji se jako teško topi) i time gubi svoju reakcionu sposobnost, s druge strane pak, da pri reakciji zemnoalkalni metal, koji stupi u metalno kupatilo reducira natrag iz sone rastopine toliko alkalnog metala, koliko alkalni metal izreducira zemnoalkalni metal iz sone kore.

Na osnovu toga treba, da ovo otkriće nastoji, da dobije trajnu i dobru reakcionu sposobnost halogene soli. Ova se zadaća može riješiti na više načina. Zato se može prema priležecem pronalasku odmah ha-

logeno rastopini dati po mogućstvu niska tačka topljenja i visoki stepen rijetkoće s time, da se namjesto običnih halogenih soli upotrebe solne mješavine soli (isključivo hemiski definisanih dvogubih ili višestrukih soli). Promjenom načina i broja kao i odnosa množine, mogu se prirediti solne rastopine, čija je tačka topljenja ispod tačke topljenja pojedinih djelova ovih solnih mješavina, šta više od sastavnog djela sa najnižom tačkom topljenja i kojom se može brzo postići za ovaj postupak potpuna rijetkoća i to sa najjednostavnijim sredstvima za grijanje kao na pr. željeznim kotlom za topljenje sa loženjem ugljena.

Ovaj izum obuhvaća veliki broj oblika izvođenja, od kojih će nekoji biti u slijedećem potanko objašnjeni. Želi li se samo jedan jedini zemnoalkalni metal uvesti u leguru, u tom slučaju treba se solna mješavina tako sastaviti, da sadrži dvije ili više halogenih soli na pr. chlorid ili fluorid ovoga zemnoalkalnog metala, koji treba saliti ili pored jedne ili više različitih halogenih soli zemnoalkalnih metala, koje treba saliti, jedno ili više drugih njegovih hemiskih jedinjenja ili jedno ili više halogenih jedinjenja drugih metala (izuzevši druge zemnoalkalne metale) ili pak ostala hemiska jedinjenja (izuzev ostala hemiska jedinjenja drugih zemnoalkalnih metala). Pošto je ovaj zemnoalkalni metal u leguru uveden, može se po volji u jednoj ili više slijedećih radnih tokova, još jedan ili više zemnoalkalnih metala uvesti u le-



guru i to tako, da se s ovima na isti način postupa sa mješavinom soli, koje sadrže odgovarajuće zemnoalkalne metale.

Ovaj izum omogućava da se dva ili više zemnoalkalnih metala od različitih svojstva uvedu istovremeno dakle tokom jednog radnog toka u leguru i to tako da se upotrebe solne mješavine, koje sadržavaju 2 ili više zemnoalkalnih metala različitih svojstva. Ove solne mješavine mogu se sastojati samo iz 2 ili više halogenih jedinjenja od jednakih ili različitih svojstva od dva ili više zemnoalkalnih metala, koje treba sliti, ili pak mogu sadržavati pored svakog pojedinog ili više halogenih soli jednakih ili različitih svojstva, od zemnoalkalnih metala, još jedan ili više njihovih hemiskih jedinjenja ili jedan ili više hlogenih jedinjenja drugih metala ili drugih hemiskih jedinjenja.

Da se priredi mješavina soli prema priležem izumu, mogu upotrebljiva druga halogena jedinjenja biti i takova, od kojih se metal uzajamno pretvara u leguru sa alkalnim metalom (na pr. aluminijum-kadmium, bakar, cink olovo, bismut), koja potom osim alkalnih metala udju u leguru, ili takova, koja se prema alkalnom metalu u leguri sasvim indiferentno odnose (na pr. kad se upotrebi natrium, halogeni spojevi natrijuma).

Druga hemiska jedinjenja, koja se upotrebljuju za promjenu tačke topljenja od solnih mješavina mogu biti na pr. oksidi, sulfidi, karbonati, borati, silikati, fosfati, sulfati, karbidi, fosfidi, silicidi i slično. Ovi hemiski spojevi mogu se takodje indiferentnim pokazati pri ovim izmjenama, ili pak mogu pri reakciji sudjelovati, pošto utiču na metale ili soli.

Za osnovni metal ovih legura, koja hoćemo dobiti, sposobni su svi metali, koji se mogu sa zemno-alkalnim metalom sliti. Ako se ovi osnovni metali ne mogu s alkalnim metalom sliti, onda se stopljene tečne solne mješavine puste, da utječu na jednu mehaničku mješavinu metala sa alkalnim metalom. Osnovni metal može naravno biti i legura dvaju ili više metala, a ona legura, koja se dobije ovim izumom može osim zemno-alkalnih metala i alkalnih metala sadržavati i mogu se pridodati i drugi metali.

Slijedeći primjeri neka rastumače dalje ovo otkriće:

1. Da se napravi jedna legura olova i kalciuma treća jedna mješavina kalcium-hlorida i kalcium-fluorida (na pr. mješavina od 85 djelova kalcijum-hlorida i 15 djelova kalcium-fluorida, koja se topi pri 650°) i jedna legura olova s natriumom da u rastaljenom stanju jedna na drugu

utječe. Onaj kalcium-hlorid i kalcium-fluorid koji je u solnoj rastalini, izmjeni se s natriumom a olovo prima kalciuma.

Legura olova s kalciumom može se na isti način dobiti i to upotrebom jedne mješavine barijum-hlorida i barijum-fluorida, isto tako jedna legura olova s magnezijumom, upotrebom karnalita sa natrijum-hloridom.

2. Jedna legura olova, koja sadržava ujedno kalcijum i barijum, može se dobiti tako, da se pusti natrijumova legura olova utjecati na jednu taljeno-tekuću mješavinu, od kalcijum-hlorida i barijum-hlorida (na pr. mješavina od jednog djela kalcium-hlorida i jednog djela barijum-hlorida, koja se tali pri 600°). Ova se solna mješavina može nadomjestiti jednom mješavinom od 80 djelova kalcium-hlorida, 10 djelova kalcijum karbonata i 10 djelova barijum karbonata, koja se tali pri 550°.

Olovna legura, koja ujedno sadrži kalciuma (ili bariuma) i magneziuma, može se napraviti upotrebom jedne mješavine od kalcium-hlorida (barium-hlorida) i magnezium-hlorida.

3. Da se napravi legura od aluminijuma s magneziumom, treba prirediti jednu mehaničku mješavinu aluminijuma i metalnog natrijuma, a ova mješavina se briketira i u ovom obliku dovodi se u reakciju sa jednom taljeno-tekućom mješavinom soli, koja se sastoji iz kriolita i magnezium-hlorida (magnezium-fluorida). Na mjesto ove solne mješavine može se upotrebiti karnalit i ovome se može nadodati natrium-hlorid u slučaju da je potrebno više sniziti tačku topljenja.

Legura aluminijuma sa beriliumom napravi se na isti način, naime da briketirana mješavina aluminijuma i natrijuma utiče na jednu mješavinu berilium-fluorida i natrium-fluorida.

4. Da se napravi jedna legura bakra i kalciuma mora se upotrebiti jedna mješavina kalcium-hlorida sa bornom kiselinom ili jednim boratom, koji treba da utječe na jednu mješavinu bakra i natrijuma. Onda se dobije jedna bakrena legura, koja sadržava osim kalciuma još i bora.

5. Legura od olova, koja osim bariuma sadrži još i mangana dobije se, ako se upotrebi jedna solna mješavina, koja ima osim barijum-hlorida (natrium-hlorida) još i spojeva mangana, na pr. mangan-oksidi ili mangan-sulfid. Isto tako se može dobiti jedna legura bakra, aluminijuma i kalciuma, ako se upotrebi mješavina kalcium-hlorida (kalcium-fluorida) i aluminijum sulfida.

Da se ova halogena solna rastalina dugo uzdrži spozobnom za reakciju, može se,



kod upotrebe solnih mješavina postići time, te takodje pospješiti njihova rijetkoća sa što većim pregrijanjem preko njihove tačke topljenja. Tako se može prema priloženom izumu solna rastalina nezavisno od ugrijavanja alkalimetalne legure dovesti do onog stepena pregrijavanja do kojeg to želimo. To se može na pr. tako postići, da se jedna legura natriuma u jednom običnom željeznom kotlu za taljenje tali, dok se solna rastalina u jednoj osobitoj peći na pr. u jednoj peći sa sudom za topljenje ili električnoj peći, ugrije do željenog stepena pregrijanja. Postupak uzajamne pretvorbe može se tako poduzeti, da se ova pregrijana solna rastalina prelije na metalnu kupku u željeznom kotlu. Pregrijanja solna rastalina može se i tako postići, da se ona u željeznom kotlu za taljenje iznad metalne kupke pomoću jednog srestva za grijanje, koje se može davati, na pr. toplinom električnog otpora ili loženjem kupolske peći koja je postavljena iznad solne kore, ugrije do potrebnog stepena rijetkoće.

Da se ovaj postupak što brže i potpuno upotrebi, može se, da se dobije što trajnija reakciska sposobnost solne rastaline postići time, da se ona zemnoalkalna halogena solna rastalina za vrijeme postupka jedan ili nekoliko puta obnovi. To se može na pr. tako, da se onda kad reakcija nije više dosta brza, solna kora, koja je već gusta, sa metalne legure odstrani i nova kora od svježije zemnoalkalne halogene soli, metne na metalnu kupku. To se može i tako učiniti, da se, pošto se ukloni ova nesposobna solna kora, metalna kupka izlije u jednu drugu posudu za taljenje, u kojoj je već nanovo utaljena nova kora iz svježeg zemnoalkalnog hlorida. Da se uzmogne štediti zemnoalkalna sol, upotrebi se ona solna rastalina, koja je u drugoj periodi reakcije upotrebljena, a kod koje se množina svrsi shodno tako odmjeri, da ne postane gusta, te da utječe na novu alkalometalnu leguru u prvoj periodu reakcije. Da se gustina ove solne kore smanji, može se dodati veća ili manja količina svježije soli.

#### P r i m e r.

80 kgr. jedne olovne-natrijumove legure sa 2.84% natrijuma uspu se u 15 kgr. rastaljene mješavine jednakih djelova barijum- i kalcijum-chlorida, kupka se ugrije i s vremena na vreme izmješa. Iza 5 minuta, pošto je bilo uljeveno, sadržavala je ova metalna kupka 0.58 % Ca, 1.83 % Ba i 1.25% Na. Iza pola sata promjenila se sastavina ovako: 0.68% Ca, 2.25% Ba, i

0.99% Na. Nakon daljega jednog sata izgleda sastavina ovako: 0.64% Ca, 2.30% Ba, i 0.87% Na. Dakle iza pola sata nije se snizila sadržina natrijuma niti se je povisilo mnoštvo sadržina zemljanoalkalnih metala. Iza ovog utijecanja koje traje 1<sup>1/2</sup> sat, odlila se solna kora, koja je postala gusta a metalna kupka ulila se u jednu već rastaljenu mješavinu od 5 kgr. barijum-hlorida i 5 kgr. kalcijum-hlorida. Iza jedan četvrt sata grijanja, bilo je u leguri: 0.70% kalcijuma, 2.60% Ba i 0.20 Na. Iza ponovne obnove solne kore i grijanja nestao je natrijum praktično potpuno iz slitine.

Kod ovoga postupka pospješuje se reakcija, ako se u smislu izuma ili tekućakupka alkalimetalne legure ili pak solne rastaline ili pak oboje u jedan mah za vrijeme ovoga postupka zadrže u tekućem stanju. Ako se na pr. pusti, da solna rastalina teče prema metalnoj kupki, onda se sastane svježja so sa već potrošenom legurom, koja se teško uzajamno rastavlja i koja ima malo alkalnih metala, a već potrošena so sa legurom, koja se lakše rastavlja i koja ima više alkalnih metala. Ima i drugih mogućnosti da se ovaj način postupka provede tako, da se metalna kupka i solna rastalina kreću u jednakim pravcima ili okomito, ili pak u kakvom bilo kutu, relativno jedno prema drugome.

#### Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju metalnih legura sa sadržinom zemno alkalnih metala (uključivo magnezijuma i berilijuma uzajamnom pretvorbom halogenih spojeva od zemno alkalnih metala u rastaljenom stanju) sa jednom legurom drugoga metala sa jednim alkali-metalom, naznačen time, što se već u početku udesi sastavina solne rastaline i na njeno stanje za vreme reakciskog trajanja tako utječe, da ostaje trajno dostatno rijetko tekuća i sposobna za reakciju, da je osigurana uzajamna pretvorba bez zapreka.

2. Postupak prema zahtevu I, naznačen time, što se upotrebljuju solne rastaline iz mješavina (uključivo hemiski definiranih dvostrukih i mnogostrukih soli) od zemno-alkalnih halogenih jedinjenja medjusobno ili od zemno-alkalnih halogenih spojeva sa ostalim hemiskim jedinjenjima, koja imaju različnu tačku topljenja od tačke topljenja njihovih pojedinih sastavnih djelova, a osobito nižu tačku topljenja nego ona od pojedinih sastavnih djelova.

3. Postupak prema zahtevu I, naznačen time, što se ova solna rastalina, koja sadrži ova zemno-alkalna halogena jedi-



njenja, sasvim nezavisno od metalne kupke s osobitim grijućim srestvima pregrije.

4. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se legura, koja sadrži zemno-alkalni metal ili solna rastalina ili oboje istovremeno za uzajamne pretvorbe podržavaju u strujećem stanju.

5. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što se solna rastalina za vrijeme uzajamne pretvorbe jedan ili više puta obnovi.