

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 75 (3)

Izdan 1. Juna 1931.

PATENTNI SPIS BR. 7988

The Mathieson Alkali Works, New-York, U. S. A.

Postupak za proizvodnju hipohloritnih jedinjenja.

Prijava od 30. decembra 1929.

Važi od 1. septembra 1930.

Ovaj se pronalazak odnosi na poboljšanje u postupku za proizvodnju kalcijum-hipohloritnih jedinjenja. Pronalazak obuhvata jedan poboljšani postupak za proizvodnju novog intermedijarnog (posrednog) kalcijum-hipohloritnog jedinjenja, i jedan poboljšani postupak za proizvodnju, kao krajnjeg proizvoda, stabilnog (postojanog) kalcijum hipo-hlorita. Pronalazak takođe obuhvata i novi intermedijarni proizvod.

Mi smo našli da pod izvesnim određenim i regulisanim uslovima u nekom sistemu u kome ima natrijuma, kalcijuma, O.Cl, i Cl jonova, može da se dobije potpuno nova tripla sô, koja, u koliko je nama to poznato, nije ranije bila poznata. To je jedna tripla sô, čiji sastav odgovara formuli $\text{Ca}(\text{OC1})_2 \cdot \text{NaOC1} \cdot \text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ova se so daje lako identifikovati ne samo analizom, već i po njenom kristalnom obliku i optičkim osobinama. Kristali pripadaju heksagonalnom sistemu i javljaju se u obliku pravih heksagonalnih prizmi sa koso otsečenim ivicama. Kristali su anizotropni, kada se gledaju sa strane, i izotropni, kada se gledaju u pravcu ivice.

Mi smo ispitivali vodeni ekvilibrijum sistema, u kome se nalaze četiri jona, Na, Ca, OC1 i Cl, i našli smo da se nova tripla so može proizvesti na razne načine.

Na primer, ako se natrijum hlorid doda zasićenom rastvoru kalcijum-hipohlorita na temperaturi oko 16°C ., ili manjoj, pa se taj

rastvor zaseje sa kristalima triple soli, dobiće se vrlo velika količina te triple soli.

Nova tripla so može se takođe dobiti hloriranjem mešavine kaustične sode, kalcijum hidroksida i vode, vršeći to u pogodnim proporcijama, kao na primer 40:37:180 na temperaturi ispod 16°C ., kada se dobija velika količina novih kristala.

Gore napomenute proporcije mogu se u nekoliko menjati i varirati, ali je najglavnije, da sva četiri jona budu prisutna u dovoljnoj koncentraciji i da je temperatura dovoljno niska, tako da se nova tripla so može dobiti u pogodnom i postojanom obliku.

Nova tripla so može se smatrati da je komparativno dosta postojana na temperaturama do oko 22°C ., na kojoj temperaturi ona počinje da se raspada u svoje sastavne soli ili u hidratizane soli. Ovo raspadanje može se i okom i pipanjem pratiti, pošto kristali gube svoj oblik i postaju mekani kao pasta. Kada se ponova ohladi nova se tripla so ponova formira ali sada vrlo lagano. Ma da smo mi naznačili da je tripla so komparativno postojana na temperaturama ispod 22°C ., ipak izgleda da ona trpi lagano raspadanje uz otpuštanje kiseonika i nešto hlora, isto onako, kako se ponaša i natrijum-hipohlorit pod istim uslovima. Ipak, kristali ove nove triple soli mogu se sušiti na niskim temperaturama bez velikog raspadanja, a ako se to vrši na temperaturama ispod 22°C ., kristali će u glavnom zadržati svoj oblik za sve vre-

me postupka sušenja, dajući lime proizvod u zrnastom obliku i nešto malo manje gustine, nego hidratizirani kristali.

Novo triplo jedinjenje ili so, može se kao takvo upotrebiti za beljenje, ali samo gde se može upotrebiti na licu mesta proizvodnje ili pre nego što je so imala vremena da se raspadne. Da bi se sprečilo raspadanje, so se mora održavati na dovoljno niskoj temperaturi.

Nova tripla so može se smatrati kao vrlo koristan posredni — intermedijarni — proizvod za upotrebu prilikom proizvodnje krajnje željenog rezultata, — postojanog kalcijum-hipohlorita. Mi smo našli da se natrijum-hipohloritni sastojak ove nove triple soli može pretvoriti u kalcijum-hipohlorit da bi se načinio željeni kalcijum-hipohlorit uz primesu natrijum hlorida. Naklonost novog triplog jedinjenja ka raspadanju izgleda da potiče od natrijum-hipohlorita, koji ona sadrži u svome kristalnom obliku — strukturi. Natrijum hipohlorit, bilo u hidratnom ili anhidratnom stanju, poznat je kao vrlo nepostojan u hemijskom pogledu, ako se nalazi pod takvim uslovima. Mi smo našli da se natrijum-hipohlorit može ukloniti iz pomenutih kristala bez vidljivog gubitka u aktivnom hlornom sadržaju, zamenjujući natrijum u natrijum-hipohloritu sa kalcijumom. Time se dobija krajnji proizvod, koji sadrži dva puta više kalcijum-hipohlorita nego natrijum hlorida. U tako dobijenom kalcijum-hipohloritu aktivni hlor se nalazi u postojanom obliku i taj je proizvod od velike koristi za izvesne celje, koje će biti niže dole opisane.

Mi smo našli da gore opisana tripla so može da se pretvori u postojan kalcijum-hipohlorit, tretirajući tu so sa hloriranim krečnim rastvorom, odnosno, krečnim mlekom, u kome se sadrži tolika količina kalcijum hlorida, koja je hemijski ekvivalentna sadržaju natrijum-hipohlorita u kristalima. Hlorinirani krečni rastvor dobija se hloriranjem krečnog mleka.

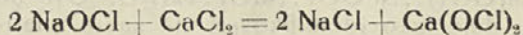
Ovaj postupak za pretvaranje novog triplog jedinjenja u završni postojan kalcijum-hipohloritni proizvod sačinjava jednu od novih oblika ovog pronalaska. Ovaj postupak pretvaranja jeste u stvari izgređni postupak prilikom izvođenja celokupnog postupka prema ovom pronalasku, koji se sastoji u proizvodnji novog triplog jedinjenja, a ovaj postupak sačinjava glavnu odliku ovog pronalaska. Prema tome, potpun se postupak sastoji od dva stupnja tako da so jednim postupkom proizvodi novo triplo jedinjenje, pa se potom drugim postupkom pretvara u krajnji postojan kalcijum-hipohloritni proizvod.

Pronalazak će se dalje prikazati u sledećim detaljnim primerima, ali se ima razumeti da se pronalazak ni u koliko ne ograničava samo na te primere.

Prema jednom primeru izvođenja ovog pronalaska, jedna mešavina od kaustične sode (NaOH), kalcijum hidroksida, (Ca(OH)₂), i vode (H₂O), u proporciji 40:37:180 delova, hlorira se na temperaturi ispod 16°C., odnosno najradije na temperaturi oko 10°C. Kao rezultat hloriranja, dobija se novo triplo jedinjenje Ca(OCl)₂.NaOCl. NaCl.12H₂O u čvrstom obliku, koje sadrži aktivnog hlora ekvivalentnog od 64 do 76% prvobitno upotrebljenog hlora. Novo jedinjenje nalazi se u obliku heksagonalnih kristala, čija je rastvorljivost manja na nižim temperaturama, tako da se dobije mnogo veća količina, ako se proizvod reakcije rashladi do na temperaturu oko 0°C, ili niže, pre nego što se počne sa izdvajanjem. Tada se kristali mogu izdvojiti od izvorne tečnosti bilo centrifugom ili presovanjem kroz filtere.

Nezavisno od gore opisanog postupka za proizvodnju nove triple soli, hlorira se krečno mleko u cilju dobijanja kristala kalcijum-hipohlorita (Ca(OCl)₂) rasturanih u osnovnoj tečnosti, koja sadrži kalcijum hlorida. Na primer, 74 delova po težini kalcijum-hidroksida (Ca(OH)₂) i 213 delova vode hlorira se sa 71 delom hlora na temperaturi oko 25°C., i tako dobijena mešavina, koja je skoro potpuno oslobođena kreča, ohladi se do na 10°C., ili niže, pa se zatim upotrebljava u idućem stupnju ovog postupka.

Mešavina hloriranog kreča, proizvedena na gore opisani način, mehanički se izmeša sa kristalnom tripлом soli, proizvedenom na gore opisani način, i to u takvom odnosu, da je sadržaj natrijum-hipohlorita u kristalima hemiski ekvivalentan kalcijum-hipohloridu u napred opisanoj krečnoj mešavini, a prema sledećoj jednačini:



Temperatura za vreme mehaničkog mešanja treba da se održava da bude oko 10°C ili niža, da bi se sprečilo pretvaranje i raspadanje triple soli za vreme ovog mešanja. Za vreme mešanja opaža se izvesno upijanje toplote, odnosno snižavanje temperature, čime se u nekoliko pobija zagrevanje spolja.

Kada se se zagreju do oko 16°C., kristali u mešavini dobijenoj na gornji način, počinju da se menjaju, oslobađajući natrijum-hipohlorit, koji onda reagira sa kalcijum-hloridom prema gore izloženoj jednačini. Prema tome, pošto se mešavina izvrši na niskoj temperaturi, ona se zatim zagre

va da bi se dobila željena reakcija. Time se dobija izvesna masa međusobnih kristala kalcijum-hipohlorita ($\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) koja se stvrdne u komparativno tvrdu masu.

Proizvod, dobijen prema gore opisanom postupku, može se osušiti u vakumu. Time se dobije proizvod, koji sadrži od 65 do 70% $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, a ostatak je u glavnom natrijum hlorid. Tako načinjeni proizvod dovoljno postojan i može se čuvati u magacinu i transportovati, jer je mnogo efikasniji nego običan prašak za beljenje.

Mi smo takođe našli da se ova nova tripla so može načiniti i dodavanjem natrijum hlorida hloriranom krečnom mleku pod odgovarajućim uslovima i dovoljno niskoj temperaturi. Izvesna mala količina triple soli može se dobiti dodavanjem natrijum hlorida dobijanom krečnom mleku u odgovarajućoj koncentraciji, vršeći to na temperaturi oko 0°C . Količina soli naglo se povećava smanjujući temperaturu. Na -10°C dobijena količina prelazi 60% prvobitno sadržanog hipohlorita.

Prilikom proizvodnje novog hipohloritnog jedinjenja, od koristi je da se izbegava prisustvo taloženja bi-hidratnog kalcijum-hipohlorita u hloriranom rastvoru kreča, jer se tako staloženi bi-hidratni kalcijum-hipohlorit vrlo polako pretvara u novu triplu so prilikom dodavanja natrijum hlorida. Hlorirani rastvori kreča, slobodni od staloženog bi-hidratnog kalcijum hipohlorita mogu se proizvesti na razne načine.

Na primer, hloriranje krečnog mleka može se izvesti do potpunosti, održavajući rastvor, koji se hlorira, na temperaturi ispod one, na kojoj bi-hidratni kalcijum-hipohlorit teži da se izdvaja u znatnim količinama za vreme hloriranja. Hlorirani rastvor, prezasićen u pogledu bi-hidratnog kalcijum hipohlorita, i komparativno postojan na temperaturama, koje ne prelaze 10°C , može se dobiti na taj način, što se hloriranje vrši na temperaturi ispod 10°C , ili što se hloriranje izvrši na višoj temperaturi pa se zatim rastvor rashladi do temperature ispod 10°C , pre nego što hloriranje dođe do tačke, na kojoj bi-hidratni kalcijum-hipohlorit teži da se izdvaja u značajnim količinama, pa se hloriranje zatim izvrši do kraja.

Kao drugi primer može se uzeti da se krečno mleko hlorira do nešto malo manje koncentracije od one, na kojoj bi-hidratni kalcijum hipohlorit počinje da se izdvaja prilikom dodavanja ma koje količine natrijum hlorida. Tada se natrijum hlorid, koji je potreban za izvođenje ovog pronalaska, dodaje pa se zatim dodaju nove količine kreča i hloriranje dovrši, održava-

jući za sve to vreme temperaturu ispod 0°C . (nule stepeni C).

Pronalazak će tada biti prikazan sledećim detaljnim primerom, ali se ima razumeti da se on ni u koliko samo na njega ne ograničava.

Na primer: 74 delova (po težini) kalcijum-hidroksida ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) i 240 delova vode delimično se hlorira sa 50 do 55 delova hlora na temperaturi od 20° do 25°C , pa se zatim taj rastvor rashladi do na temperaturu između 5°C i 10°C ili niže, dovršavajući zatim hloriranje sa dovoljnim naknadnim količinama hlora da se sadržaj dopuni do 71 dela hlora. Ovako hlorirani rastvor rashladi se do na 10°C , pa čak i do niže temperature, pa se u njega umešaju 46 delova silno izmeljanog natrijum hlorida. Posle pet do deset minuta brižljivog mešanja, može se desiti da se izvrši spontana kristalizacija nove triple soli, a ako se to ne desi, onda se u mešavinu zamešaju kristali triple soli, nastavljajući mešanje i održavajući nisku temperaturu za vreme dok se tripla so kristališe i izdvaja. Kristali se mogu izdvojiti iz osnovne tečnosti bilo centrifugom, bilo presovanjem kroz filter. Osnovna tečnost, koja ostane posle izdvajanja nove triple soli, može se preraditi sa krečom da bi se iz nje izvukao korisan sadržaj hlora u obliku bazisnog hipohlorita, da se taj bazisni hipohlorit može upotrebiti pri docnijim hloriranjima prilikom izvođenja ovog postupka. Količina dobijena nove soli odgovara 60 do 70% od prvobitno prisutnog hipohlorida.

Tako dobijena tripla so može se upotrebiti direktno za beljenje ili se može upotrebiti kao posredni proizvod za spravljanje novog postojanog hipohlorita, kao što je gore bilo opisano.

Jedna od koristi ove odlike našeg pronalaska leži u tome, što ne iziskuje upotrebu kakvog drugog sirovog materijala sem kreča, hlora i natrijum hlorida. Upotreba kaustične sode postala je nepotrebna. Krečno mleko hlorirano prilikom izvođenja ovog postupka, može da bude slobodno od natrijum hidroksida.

Drugi jedan način za proizvođenje nove triple soli sastoji se u hloriranju mešavine od kaustične sode i kalcijum hidroksida u rastvoru zasićenom u pogledu natrijum hlorida i triple soli, pa se zatim tripla so kristališe iz hloriranog rastvora pošto se izdvoji natrijum hlorid, koji se izdvojio za vreme hloriranja.

Pri jednom naročito korisnom načinu za izvođenje ovog postupka, hloriranje se izvodi iz dva stupnja. Za vreme prvog stupnja, uslovi temperature i koncentracije tako

se podese, da se samo natrijum hlorid izdvoji za vreme hloriranja, pa se taj natrijum hlorid odvoji i odstrani, i hloriranje nastavi; za vreme drugog stupnja, uslovi temperature i koncentracije tako se regulišu, da se nova tripla so kristališe, kada se pređe prezasićeno stanje, a ovo se kristalisanje vrši bilo spontano, bilo unoseći izvesnu količinu kristala triple soli. Na primer:

Mešavina od dva ekvivalenta natrijum hidroksida (NaOH) i jednog ekvivalenta kalcijum hidroksida (Ca(OH)_2) mogu se potpuno hlorirati u rastvoru, koji je zasićen u pogledu natrijum hlorida (NaCl) i nove triple soli ($\text{Ca(OCl)}_2 \cdot \text{NaOCl} \cdot \text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) vršeći to na temperaturi oko 10°C ., zatim se izdvoji precipitirani natrijum hlorid iz rastvora, pa se potom dodaju nove količine natrijum hidroksida i kalcijum hidroksida u istom ekvivalentnom odnosu i hloriranje izvrši do potpunosti, vršeći to na temperaturi oko 10°C . Iz ovog se rastvora izkristališe tripla so u bitno čistom stanju na temperaturi od približno 0°C . Ostala osnovna tečnost može se neprekidno upotrebljavati u postupku kao sredstvo i sredina za vršenje hloriranja.

Pri jednom drugom načinu izvođenja ovog pronalaska, hloriranje se vrši samo u jednom stupnju. Uslovi temperature i koncentracije tako se regulišu, da se samo natrijum hlorid precipitira za vreme hloriranja, pa se tako složeni natrijum hlorid, ili samo izvesan njegov deo, izdvoji i nova tripla se iskristališe iz hloriranog rastvora, na primer, unoseći u njega izvesnu količinu kristala triple soli. Količine triple soli, koje se dobijaju na ovaj način, nisu tako velike, kao kada se hloriranje vrši u dva stupnja.

Da bi se povećala količina dobijene triple soli, hlorirani rastvor može se održavati u zasićenom stanju u odnosu na natrijum hlorid za sve vreme kristalizacije, na primer, dodavanjem natrijum hlorida za vreme kristalizacije (ili se deo natrijum hlorida, ranije izdvojenog, ponova može upotrebiti) ili izdvajanjem taman tolike količine natrijum hlorida pri prvom postupku, da se zasićenost održi. Na primer:

Mešavina od dva ekvivalenta natrijum hidroksida i jednog ekvivalenta kalcijum hidroksida može se hlorirati do potpunosti u rastvoru, koji je zasićen u pogledu natrijum hlorida, i nova tripla so precipitirati na temperaturi od približno 10°C ., pa se zatim natrijum hlorid izdvoji iz rastvora, a nova tripla so kristališe na temperaturi oko 0°C u bitno čistom stanju. Opet se osnovna tečnost, koja ostaje iza kristalizacije, može upotrebiti kao sredina za hloriranje za vreme izvođenja ovog postupka.

U oba gore opisana postupka nova tripla so održava se u rastvoru ili u prezasićenom rastvoru za vreme izdvajanja suvišnog natrijum hlorida, proizvedenog hloriranjem. Pri prvo opisanom postupku natrijum hlorid izdvaja se i uklanja kada se rastvor nalazi u tek malo prezasićenom stanju u pogledu nove triple soli, koji je prema tome, komparativno postojan. Sav precipitirani natrijum hlorid koristan je da se odvoji između stupnjeva hloriranja, kako je to bilo opisano prilikom prikaza prvog postupka. Dalja hloriranja ne samo da proizvode naknadne količine natrijum hlorida, već se tom prilikom proizvode naknadne količine kalcijum hipohlorita i natrijum hipo-hlorita.

Pronalazak će dalje biti opisan sledećim detaljnim primerom, koji potpada pod prvo opisani postupak, ali se ima razumeti da se pronalazak ne ograničava samo na taj primer.

Na primer; 25.4 delova (po težini) 50% rastvora NaOH i 6.3 delova kalcijum hidrata (94% Ca(OH)_2) dodaju se u 173 dela jednog eutektičkog rastvora, koji ima otprilike sledeći sastav:

Ca(OCl)_2	. . .	6.6%
NaOCl	. . .	3.1
NaCl	. . .	19.2
H_2O	. . .	71.7

Hloriranje se izvrši do potpunosti na 10°C ., i tečnost, koja pliva iznad taloga i ima otprilike sledeći sastav, ocedi se od složeneog natrijum hlorida:

Ca(OCl)_2	. . .	10.1%
NaOCl	. . .	4.7
NaCl	. . .	16.9
H_2O	. . .	68.3

U 195 delova tako dobijenog rastvora doda se 17.7 delova pedeset-procentnog rastvora NaOH i 4.1 dela kalcijum hidroksida (94% Ca(OH)_2) pa se rastvor održava na temperaturi od 10°C ili nižoj, pa se hloriranje ponova izvrši do potpunosti, takođe na temperaturi od 10°C ili nižoj, posle čega se rastvor rashladi do na 0°C . Pri kraju hloriranja kristali nove triple soli počinju da se spontano formiraju. Posle dovršenja kristalizacije na 0°C ili niže, kristali triple soli izdvoje se centrifugom iz osnovne tečnosti. Na ovaj se način dobije oko 60 delova kristala nove triple soli, koji, i ako su nešto izmešani sa osnovnom tečnošću, imaju otprilike sledeći sastav:

Ca(OCl)_2	. . .	27.8%
NaOCl	. . .	12.6
NaCl	. . .	13.3
H_2O	. . .	46.3

Napred opisane radnje u ovom primeru, mogu se neprekidno jedna za drugom vr-

šiti, upotrebljavajući istu osnovnu tečnost, koja ostaje posle kristalizacije, kao sredinu za vršenje hloriranja.

Na primer: Oko 164 delova osnovne tečnosti izdvoji se od kristalisane triple soli. Staloženi natrijum hlorid, koji se izdvoji posle prvog hloriranja, sadrži nešto malo rastvora hipohlorita. Ovako izdvojena so ispere se sa taman dovoljno vode, da se načini euteklični rastvor istog sastava, kao što je upotrebljen prilikom prvog hloriranja. 9 delova eutekličnog rastvora može se na taj način ponova dobiti, i tako dobijeni rastvor dodaje se u 164 dela eutekličnog rastvora, odvojenog kao osnovna tečnost posle kristalizacije triple soli. Time se dobijaju 173 dela eutekličnog rastvora, sa kojim se izvrši postupak kako je napred bilo opisano.

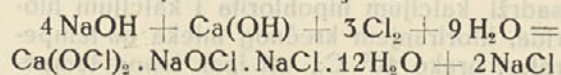
Ima se razumeti da je napred opisani primer dat samo kao prikaz ovog pronalaska. Specifični detalji, koji su gore dati, dobijeni su u stvarnoj praksi i primeni ovog pronalaska, ali se može primetiti da se ti detalji mogu i menjati prilikom privođenja u delo ovog pronalaska. Na primer:

Ako se red radnji ima da vrši neprekidno, najbolje je da se ekvivalentne proporcije natrijum hidroksida i kalcijum hidroksida održavaju u odnosu skoro tačno 2:1. Ali nije uvek potrebno da se red radnji vrši neprekidno i uzastopce. Ako bi ekvivalentni odnos odstupao mnogo od vrednosti 2:1, sastav osnovne tečnosti, koja ostaje posle kristalizacije triple soli, progresivno će se menjati sve dok se ne dođe do jedne tačke, na kojoj nije više moguće dobiti triplu so u čistom stanju, ako bi se i red radnji nastavio i dalje. Tada se osnovna tečnost može baciti ili upotrebiti za neke druge celji a ne kao sredina za hloriranje, ili se njen sastav može podesiti da bude podesna za hloriranje u ovom postupku. Proporcija natrijum hidroksida i kalcijum hidroksida u odnosu na euteklični rastvor može u širokim granicama varirati. Maksimalni odnos jeste onaj, kada se već više ne može održavati supersaturacija u pogleda triple soli za vreme prvog hloriranja. Da bi se ovaj pronalazak priveo u delo, potrebno je da se izvrši izdvajanje natrijum hlorida pre kristalizacije nove triple soli. Sa proporcijama, koje su date u napred opisanim primerima održava se presičenost u pogledu nove triple soli, na vrlo lak način, ali se i jače proporcije natrijum hidroksida i kalcijum hidroksida prema eutekličnom rastvoru mogu upotrebiti. Nije od velike važnosti kada će otpočeti kristalizacija nove triple soli posle taloženja i vađenja natrijum hlorida, za vreme

prvog hloriranja, prisustvo kristala nove triple soli ne sprečavaju ni u koliko druga hloriranja. Natrijum hidroksid i kalcijum hidroksid mogu se dodavati za vreme ma kojeg od stupnjeva hloriranja, bilo pomešani ili pojedinačno ili u ma kojem redu, bilo na početku ili postepeno za vreme samog hloriranja.

Hloriranje i kristalizacija nove triple soli može se izvoditi u dosta širokim granicama temperature. Hloriranje, koje se vrši pre izdvajanja natrijum hlorida najbolje je da se izvodi na temperaturi, koja ne prelazi 12° C; temperature između 0°—10° C., obično daju dobre rezultate, ali se i niže temperature mogu upotrebiti. Svako hloriranje, koje se vrši posle izdvajanja i uklanjanja natrijum hlorida, najbolje je da se vrši na temperaturi, koja ne prelazi od 10° do 12° C., da bi se izbeglo taloženje bihidratnog kalcijum-hipohlorita. Temperature između 0° i 10° C. obično daju zadovoljavajuće rezultate, ali se i niže temperature mogu upotrebiti. Od naročite je koristi da se temperatura održava u blizini 0° C., ili niže za vreme izdvajanja kristalisane triple soli iz osnovne tečnosti. Niže temperature povećavaju količine, koje se mogu dobiti.

Pronalazak se može najzad predstaviti i sledećom tipičnom reakcijom:



Ima se razumeti da je ovo dato samo radi prikazivanja pronalaska u jednom konvencionalnom obliku.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za proizvodnju hipohloritnog jedinjenja naznačen time, što se natrijum-, kalcijum-, hlorni- i OCl-jonovi dovedu u međusoban dodir u prisustvu vode i u dovoljnoj koncentraciji, uz dovoljno nisku temperaturu, da bi se obrazovala jedna tripla so kalcijum-hipohlorita, natrijum-hipohlorita i natrijum hlorida u kristalnom obliku.

2. Postupak za proizvodjenje hipohloritnog jedinjenja naznačen time, što se natrijum hlorid dodaje zasićenom rastvoru kalcijum hipohlorita na dovoljno niskoj temperaturi da se obrazuje tripla so kalcijum-hipohlorita, i natrijum hlorida u kristalnom obliku.

3. Postupak za proizvođenje hipohloritnog jedinjenja naznačen time, što se natrijum hlorid dodaje hloriranom krećnom rastvoru u kome se sadrže kalcijum hipohlorit i kalcijum hlorid, održavajući za to vreme rastvor na temperaturi, koja ne prelazi 0° C., da bi se tripla so staložila u obliku triple soli kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida.

4. Postupak za proizvođenje hipohloritnog jedinjenja, naznačen time, što se natrijum hlorid dodaje hloriranom rastvoru kreča u kojem se nalazi kalcijum hipohlorit i kalcijum hlorid, ali je slobodan od staloženog bi-hidratnog kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida mogla staložiti.

5. Postupak za proizvodnju hipohloritnog jedinjenja naznačen time, što se natrijum hlorid dodaje hloriranom rastvoru kreča u kome se nalazi kalcijum hipohlorit i kalcijum hlorid, ali je slobodan od većih količina staloženog bi-hidratnog kalcijum hipohlorita, održavajući za to vreme temperaturu da bitno ne pređe 10°C . da bi se tripla so kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida mogla staložiti.

6. Postupak prema zahtevu 3, 4 ili 5, naznačen time, što se pripremi potreban rastvor, u kome se sadrži kalcijum hipohlorit i kalcijum hlorid, hlorirajući krečno mleko i održavajući pri tom temperaturu rastvora, koji se podvrgava hloriranju, ispod temperature, na kojoj kalcijum hipohloritni bi-hidrat počinje da teži da se u znatnim količinama izdvaja.

7. Postupak prema zahtevu 3, 4 ili 5, naznačen time, što se pripremi rastvor, koji sadrži kalcijum hipohlorita i kalcijum hlorida, hloriranjem krečnog mleka na temperaturi preko 10°C ., ali ipak ispod temperature, na kojoj bi-hidratni kalcijum hipohlorit teži da se izdvaja u bitnim količinama, i što se delimično hlorirani rastvor rashladi i hloriranje dovrši na temperaturi koja bitno ne prelazi 10°C .

8. Postupak za proizvođenje hipohloritnog jedinjenja naznačen time, što se krečno mleko hlorira do nešto malo manjeg stepena, nego na kojem se bi-hidratni kalcijum hipohlorit precipitira usled dodavanja natrijum hlorida, što se natrijum hlorid doda u tako hlorirani rastvor, pa se zatim dodaju nove količine kreča tome rastvoru i hloriranje do potpunosti izvrši.

9. Postupak za proizvodnju hipohloritnog jedinjenja naznačen time, što se hloriraju kaustična soda i kalcijum hidroksid u rastvoru zasićenom u pogledu natrijum hlorida i triple soli: $\text{Ca}(\text{OCl})_2 \cdot \text{NaCl} \cdot \text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, pod takvim uslovima temperature i koncentracije da se samo natrijum hlorid precipitira za vreme hloriranja, što se tako precipitirani natrijum hlorid izdvoji i ukloni, i posle tog odvajanja izvrši kristalizacija pomenute triple soli iz hloriranog rastvora.

10. Postupak prema zahtevu 9 naznačen time, što se rastvor održava u presićenom stanju u pogledu natrijum hlorida za vreme vršenja kristalizacije triple soli iz hloriranog rastvora.

11. Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, što rastvor, koji se hlorira, sadrži kaustičnu sodu i kalcijum hidroksid u proporcijama od dva ekvivalenta prvog prema jednom ekvivalentu drugog, od ta dva sastojka.

12. Postupak prema zahtevu 9 naznačen time, što se naknadne količine kaustične sode i kalcijum hidroksida dodaju hloriranom rastvoru posle izdavanja i uklanjanja precipitiranog natrijum hlorida, i što se hloriranje ponova nastavi pod uslovima temperature i koncentracije, koji omogućavaju, da se tripla so kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida staloži, posle čega se izvrši ovo staloženje i tripla se so izdvoji iz hloriranog rastvora.

13. Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, što se pri postupku hloriranja upotrebljava jedan rastvor, u kome se sadrži kaustična soda i kalcijum hidroksid u proporciji od dva ekvivalenta prve prema jednom ekvivalentu drugog; što se, posle odvajanja staloženog natrijum hlorida, dodaju nove količine kaustične sode i kalcijum hidroksida u istim proporcijama hloriranom rastvoru, i što se hloriranje nastavi pod uslovima temperature i koncentracije, koji omogućavaju da se tripla so kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida može da izdvoji i odvoji od hloriranog rastvora, i što se to odvajanje i izvrši.

14. Postupak prema zahtevu 9, 10, 11, 12 ili 13, naznačen time što se pri daljim ponavljanjima ovog postupka upotrebljava osnovna tečnost, iz koje je tripla so bila precipitirana i odvojena.

15. Postupak za proizvodnju čvrstog hipohloritnog proizvoda, koji sadrži natrijum hlorida, naznačen time što se tripla so kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida izloži dejstvu kalcijum hlorida u prisustvu ograničene količine vode i to na niskoj temperaturi.

16. Postupak prema zahtevu 15, naznačen time, što se kalcijum hlorid upotrebjava u takvim proporcijama, da će reagirati sa natrijum hipohloritom iz triple soli, da bi se stvorili kalcijum hipohlorit i natrijum hlorid.

17. Postupak za proizvodnju čvrstog kalcijum hipohloritnog proizvoda, koji sadrži natrijum hlorida, naznačen time, što se hlorirano krečno mleko, u kome ima kalcijum hipohlorita i kalcijum hlorida, pomeša sa rastvorom triple soli kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida, vršeći tu mešavinu na niskoj temperaturi, kada kalcijum hlorid reagira sa natrijum

hipohloritom iz triple soli, praveći time kalcijum hipohlorit.

18. Postupak prema zahtevu 17, naznačen time, što se pomeša hlorirano krečno mleko sa kristalnom triplom soli, na temperaturi ispod one, na kojoj se ta kristalna so počinje da pretvara i raspada: što se, zatim, dobijena mešavina zagreje do na temperaturu iznad temperature, na kojoj se so počinje da pretvara, da bi se time izvršila reakcija kalcijum hlorida sa natrijum hipohloritom i proizveo čvrsti hipohloritni proizvod, u kome ima natrijum hlorida.

19. Postupak za proizvođenje kalcijum hipohlorita, naznačen time, što se natrijum, kalcijum, hlorni i OCl-jonovi učine da reagiraju u prisustvu ograničene količine

vode, budući da se ti jonovi nalaze u dovoljnim koncentracijama i na dovoljno niskoj temperaturi da bi se kristalna tripla so kalcijum hipohlorita, natrijum hipohlorita i natrijum hlorida formirala; što se iskristalisana so izdvoji od osnovne lećnosti omogućujući time da tripla so reagira sa kalcijum hloridom u rastvoru, da bi se načinom kalcijum hipohlorit od natrijum hipohlorita sadržanog u toj soli.

20. Postupak prema zahtevu 19 naznačen time što se triploj soli doda hlorinirano krečno mleko da bi se omogućilo da kalcijum hlorid reagira sa natrijum hipohloritom te da pretvori bitno sav sadržaj natrijum hipohlorita u kalcijum hipohlorite i natrijum hlorid.

Verlagsgesellschaft, Berlin—Wien.

Pozvano od 20 aprila 1931.

Vešti od 1 septembra 1931.

Troženo pravo prevodno od 1 jula 1930 (Nemačka).

Do sada poznata elektrolitične ćelije sa elektrolitom hlorovodoničnog alkalija po postupku amalgama, pobeđuju većinom znatno količine žive ili zahtevaju znatno neopredeljeno i čuvanje.

Poznatu prethodnu sve neopredeljeno bitno otklonjena, nova ćelija sa raznovidnim minimalnom količinom žive, se zahteva znatno neopredeljeno i čuvanje, ali se tako lako parobito veliku ekonomiju. Ove ćelije slede po prethodnu postignute line, što je kao vertikalna razdvajanje voda, koji se sastoji od elektrolizatora, i koji (ili) razdvajanje anodni prostor od katodni prostor, izveden kao diaphragma. Poznatu kristalnu diaphragmu pobedi se da ima samo mala visina, npr. nekoliko milimetara. Prethodna se, da se diaphragma, koja je jednodimenzionalna služi kao nosilac za znatno veći nepropustljivi dvo razdvajanje voda, izveden kao razdvajanje kružni prsten ili kao mnogougao i da se živa rasporedi po unutrašnjosti prsteni prstena, odn. mnogougaoznika. Anoda, koja je nalikuje tako tako kružna, odn. mnogougaoznika nalazi se na spoljnoj strani diaphragme. Visina žive bila bihena nešto veća od visine diaphragme. Prethodna je i anoda nešto veća od diaphragme.

Na slici je predstavljena jedna primer izvedena nove elektrolitične ćelije. Sl. 1 prikazuje perapetivni izgled, delimično u preseku. Sl. 2 je poprečan presek ćelije po sl. 1.

U izvedenoj četvorougloj sudi a iz katodni, izvedenoj drvele ili lome st. umetnjen je mlači tako tako četvorougloj

sud b. Sud b služi kao katodni prostor, dok anodni prostor u elektrolizatoru a biva upotrebljen kao anodni prostor.

Sprotno suda a, koji se prethodno sastoji iz jedne jedine gradivne materije, sud b je sastavljen iz više različitih delova. Na ploči c osnovu postavljena je diaphragma d, koja je visoka samo nekoliko milimetara, i koja, sa svoje strane, nosi nepropustljivi razdvajanje e. Tri pomenuta dela c, d i e su međusobno gradivno međusobno udružena u zajedničku celinu. Na unutrašnjoj strani diaphragme je postavljena izvedena katodna f živa, dok se na spoljnoj strani diaphragme nalazi anoda g. Visina katodne f žive i anode g se može veća od visine diaphragme d. Kao izved se služi za živa katoda služi u primeru postolje b, što se može i, koja se npr. sastoji iz gradivne, postavljene na sud c suda b i tako se gužuraju u živu f. U istom slučaju može se umesto toga i živa g okupiti bipolarno na taj način, što se katoda, koja je samo pomoću veštine privrđena, nalazi u izvedenoj diaphragmi od žive. U anodni prostor A biva se postav način unazan rastvor hlorovodoničnog alkalija, koji treba da se elektrolizuje u katodni prostor A se unosi najbolje čista voda.

Noga f su prethodno privrđene na izvedenoj mreži, koje se, sa svoje strane, nalazi u vezi sa negativnim polom izvora struje. Ali se umesto postolje b živa može i direktno vezati sa negativnim polom izvora struje. Kao diaphragma biva izvedena poznata u hemijskom pogledu dovoljno otporna ploča, npr. lakve iz bromovog drvele.

