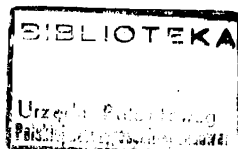


Warszawa, 21 kwietnia 1934 r.

URZĄD PATENTOWY



C016 33/32

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 19710.

Kl. 12 i, 38.

120, 33/32

Henkel & Cie, G. m. b. H.*)
(Holthausen, Düsseldorf, Niemcy).

Sposób otrzymywania krystalicznych uwodnionych krzemianów potasowców.

Patent dodatkowy do patentu Nr 19709.

Zgłoszono 1 marca 1932 r.

Udzielono 20 lutego 1934 r.

Pierwszeństwo: 18 lipca 1931 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Najdłuższy czas trwania patentu do 20 lutego 1949 r.

Niniejszy wynalazek dotyczy nowych gatunków krystalicznych uwodnionych krzemianów potasowców, jako produktu handlowego, jak również sposobu ich przygotowania. W pierwszym rzędzie zajmuje się on uwodnionymi krzemianami sodu, np. metakrzemianem sodu. Zasada wynalazku jest jednak ogólnie przydatna do otrzymania innych uwodnionych krzemianów potasowców, np. dwukrzemianu sodowego, półtorakrzemianu sodowego, dwukrzemianu potasowego, metakrzemianu litu i t. d. Ponieważ jednak powyższy wynalazek służy

zwłaszcza do otrzymania krystalicznych, uwodnionych metakrzemianów sodu, dlatego dalej tylko ta specjalna grupa związków będzie opisana dokładnie.

Według patentu Nr 19709 określenie „krzemian sodowy” stosuje się do stałego szklatego produktu o różnej zawartości tlenu sodowego i krzemionki lub też wodnych roztworów tych produktów. Te produkty zawierają zwykle nie mniej jak 1 do 1½ części krzemionki na 1 część tlenu sodowego. Ich roztwory są syropowatymi lepkiemi płynami, które w zwykłych wa-

*) Właścicielka patentu oświadczyła, że wynalazcą jest Chester Leon Baker (Berkeley, California, Stany Zjednoczone Ameryki).

runkach posiadają mało skłonności do krystalizacji.

Chociaż kilka krystalicznych krzemianów sodowych było znanych, nie miały one dotąd w przemyśle należnego znaczenia, zwłaszcza z powodu trudności otrzymywania ich w postaci fizycznie użytecznej oraz trudności przy ich badaniu.

W patencie opisano sposób otrzymywania uwodnionych krzemianów potasowców, nadających się również do celów handlowych, według którego roztwory krzemianów potasowców o dokładnie określonym składzie poddaje się krystalizacji i skrzepnięciu na stałą masę, którą potem należy zemleć, ażeby przeprowadzić w postać nadającą się do użytku handlowego.

Przed wynalezieniem tej metody wodne krzemiany potasowców były wykrystalizowane z gęstych trudno oddzielających się od kryształów ługów macierzystych, a otrzymany produkt, względnie mieszanina, miała skłonność spiekania się na stałą nieogodną masę. Dotychczas znane produkty tego typu cechowała znaczna nietrwałość, spowodowana prawdopodobnie nieprawidłowym zestawieniem się niezupełnie oddzielonych ługów macierzystych, albo przez zmianę jednej formy uwodnionej w inną, albo też przez inne przyczyny. Tak, np., Bacon w brytyjskim patencie 24226/1905 i Verrier w brytyjskim patencie 1921/1908 opisał otrzymanie stałych, zdolnych do mielenia, wodnych metakrzemianów sodowych. Te produkty były jednak nietrwałe z powodu niejednorodności mieszanin kryształów i znajdującego się jeszcze w nich ługu macierzystego, względnie tylko z powodu niejednorodności mieszanin kryształów, i znalazły bardzo małe zastosowanie w przemyśle.

Sposób otrzymywania wodnych krzemianów potasowców według wynalazku pozwala je wydzielać z ługu macierzystego z nieznaczną pozostałością ługu macierzystego przylgniętego do kryształów. Warstw-

kę ługu można doprowadzić do krystalizacji i w rezultacie otrzymywać produkty wysokiej czystości, suche, bez pyłu, nieklejące się, niespiekające się, jednakowej wielkości. Naturalnie, jeżeli pożądane są delikatniejsze ziarenka, można otrzymany produkt dodatkowo zemleć, albo odsiać, albo otrzymywać grubsze ziarenka i te dodatkowo zemleć.

Niżej podane opisy, dotyczące się otrzymywania wodnych metakrzemianów sodu, służą do dalszego oświetlenia istoty omawianego wynalazku.

Jeżeli pozwolić wykrystalizować się z roztworów wodnemu metakrzemianowi sodu przy zwykłej temperaturze, wtedy pozostający ług macierzysty jest bardzo lepki i gęsty, tak że oddzielone od niego kryształy są jeszcze wilgotne i kleiste, z tego powodu nienadające się do użytku jako artykuł handlowy. Według wynalazku ługi macierzyste, które przy zwykłej temperaturze są bardzo lepkie i gęste, przy wyższych temperaturach stają się zupełnie rzadkie, tak że gdy pozwolić wykrystalizować się jakiemuś szczególnemu wodnemu krzemianowi przy temperaturach leżących blisko jego punktu topnienia, można kryształy oddzielić mechanicznie tak, że tylko niewielka zawartość ługu macierzystego pozostanie na nich.

Dalej zostało stwierdzone, że w podwyższonych temperaturach rozpuszczalność metakrzemianu sodowego jest tak duża, że pozostający na kryształach ług macierzysty zawiera zupełnie nieznaczny nadmiar wody. Gdy kryształy zostaną od ługu oddzielone i ostudzone do zwykłej temperatury, nieznaczna ilość pozostałego ługu całkowicie krystalizuje na powierzchni kryształów. Jeżeli podczas ochładzania cała masa jest utrzymywana w ruchu, wtedy jest niepotrzebne żadne dodatkowe mielenie. Otrzymany produkt jest suchy i sypki i nie posiada skłonności do spiekania się i tworzenia brył tak długo, dopóki temperatura

jest utrzymywana poniżej punktu topnienia czystego uwodnionego krzemianu.

Jeżeli masę zachowywać w temperaturach zbliżonych do tych, przy których kryształy są oddzielane od ługu macierzystego, wtedy zaleca się przylgnięty do nich nadmiar wilgoci zupełnie usunąć. Ten nadmiar wilgoci w postaci lepkiego nasyconego roztworu ma skłonność do pobierania wilgoci powietrza, która ze swej strony rozpuszcza odpowiednią ilość masy krystalicznej i tworzy przy wyższych temperaturach kleistą masę. Uniknięcie tego zjawiska do tychczas było niemożliwe. Teraz znaleziono, że można ten nadmiar wilgoci usunąć, jeżeli przy temperaturze zbliżonej do punktu topnienia odpowiedniego wodzianu przepuszczać przez kryształy gorące powietrze o tej temperaturze. To samo działanie można osiągnąć, jeżeli całą masę poddać działaniu próżni, zwłaszcza przy utrzymywaniu wewnątrz wyżej podanej temperatury. W obydwóch przypadkach, t. j., czy masa ługu macierzystego na powierzchni kryształów będzie jedynie tylko ostudzona, czy też dla osiągnięcia krystalizacji warstewki ługu macierzystego na powierzchni kryształów masa będzie suszona, zaleca się podczas ochładzania lub suszenia utrzymywać ją w ruchu, tak ażeby kryształy nie przylegały do siebie.

Jeżeli dopuści się, że kryształy przylgną do siebie, wtedy, ażeby otrzymać produkt handlowy, należy otrzymaną masę rozdrobnić lub zemleć.

Biorąc pod uwagę wyżej przytoczone wywody, można główne cechy wynalazku streścić w następujących punktach: 1. otrzymanie nowego produktu handlowego w postaci dokładnie określonego uwodnionego krzemianu potasowca, np. metakrzemianu sodowego, w postaci pojedynczych cząsteczek lub skupień cząsteczek oraz w postaci istotnie krystalicznej; 2. otrzymanie tegoż produktu, jako nowego produktu handlowego, w postaci cząsteczek prawie jed-

nakowej wielkości; 3. otrzymanie takiego produktu w stanie stałym, sypkim, nie dającym pyłu; 4. otrzymanie takiego produktu, który praktycznie wolny jest od zanieczyszczeń; 5. otrzymanie takiego produktu w postaci suchych, trwałych, nie spiekających się kryształów lub skupień kryształów.

Wynalazek obejmuje dalej: 1. sposób otrzymania krystalicznych uwodnionych krzemianów potasowców, np. metakrzemianu sodowego, zapomocą którego udaje się otrzymać produkt z wyżej podanymi korzystnymi własnościami; 2. sposób, zapomocą którego można otrzymać krystaliczne uwodnione krzemiany potasowców, np. metakrzemian sodowy, wolne od przylgniętego ługu macierzystego; 3. sposób wyżej podanego rodzaju, zapomocą którego można przeprowadzić przylgnięty do kryształów ług macierzysty w postać krystaliczną; 4. sposób otrzymania krystalicznych uwodnionych krzemianów potasowców, np. metakrzemianu sodowego, o dużej czystości i prawidłowej wielkości ziarenek, który praktycznie wolny jest od pyłu i niepożądanych grubszych cząstek. (Pył uwodnionych krzemianów metali alkalicznych drażni narządy oddechowe).

W związku z wyżej podanymi punktami wynalazek obejmuje otrzymywanie stałych kryształów odpowiednich krzemianów w przeciwieństwie do stałych mas krystalicznych, które, jak to zostało opisane w wyżej wzmiankowanych patentach, musiały być dodatkowo zmielone na pożądaną wielkość. Innymi słowy, powyższy wynalazek prowadzi do otrzymania istotnych kryształów, które są suche i z tego powodu nie zlepiają się.

Cel powyższego wynalazku polega na otrzymaniu takich kryształów w przeciwieństwie do stałych mas krystalicznych, które, jak podano w wyżej wzmiankowanych wcześniejszych patentach, należało najpierw rozdrobnić.

W ten sposób jest możność otrzymywać

kryształy stosunkowo jednakowej wielkości. Na tem polega ważna praktycznie korzyść przy użytkowaniu takich materiałów.

I przykład — otrzymanie pięciowodnego metakrzemianu sodowego.

Przygotowuje się wodny roztwór krzemianu o składzie około $1 Na_2O:0,995 SiO_2:5,9 H_2O$. Ten roztwór jest trochę bardziej alkaliczny, aniżeli metakrzemian sodu i zawiera więcej wody, aniżeli pięciowodnian. Taki roztwór posiada przy temperaturze wrzenia gęstość około $59^{\circ}Bé$ (ciężar wł. 1,692). Roztwór może być otrzymany w dowolny sposób, zaleca się jednak dodawać do handlowego roztworu krzemianu sodowego roztworu ługu sodowego, do zakończenia przemiany ogrzewać i roztwór doprowadzić do pożądaney koncentracji.

Do przeprowadzenia tej metody nadaje się specjalnie urządzenie składające się z zamkniętego krystalizatora, zaopatrzonego w wolno obracające się mieszanio i podwójny płaszcz, przez który może przepływać woda albo inne ciało dla utrzymania wewnątrz krystalizatora dokładnej temperatury.

Krystalizację pięciowodnego metakrzemianu sodowego można osiągnąć w ten sposób, że płyn doprowadza się do temperatury $65^{\circ}C$ i zaszczepia się go odpowiednim drobnokrystalicznym pięciowodnym metakrzemianem sodu, używając około 5 kg metakrzemianu na 2000 kg roztworu.

Zaszczepiony roztwór miesza się bez przerwy tak, ażeby temperatura w całej masie utrzymywała się równomiernie na określonej wysokości, co zapobiega osadzeniu się kryształów.

Gdy te warunki wewnątrz zostaną zachowane, wtedy dokładny rodzaj aparatury nie ma znaczenia.

Gdy sól użyta jako szczepionka jest w płynie rozdzielona równomiernie, zaczyna się płyn ochładzać, wprowadzając przez podwójny płaszcz wodę o określonej tem-

peraturze, tak ażeby kryształy szczepionkowe narastały, nie tworząc jednak jakiegokolwiek większej liczby nowych zarodków kryształów, jakby to miało miejsce, gdyby temperaturę obniżyć gwałtownie. Powyższą metodą zmienia się temperaturę mniej lub więcej, zależnie od budowy użytej aparatury. Niżej przytoczone dane procesu przeprowadzonego na praktyce mogą służyć jako przykład. Po szczepieniu przy $65^{\circ}C$ trzymano płyn przy tej temperaturze w ciągu 10 godzin, w dwudziestej godzinie podwyższono ją do $66^{\circ}C$ i tę temperaturę utrzymano aż do czterdziestej godziny. W pięćdziesiątej godzinie przywrócono znowu temperaturę $65^{\circ}C$, przyczem kryształy narosły do wielkości nadającej się do odwirowania.

Przebieg krystalizacji można badać i regulować szybkość krystalizacji przez częste badanie narastania kryształów. W pierwszych stadiach można badać próbki pod mikroskopem w spolaryzowanym świetle. Jeżeli wytworzyło się więcej zarodków kryształów, aniżeli praktyka doświadczalna nakazuje, wtedy można zmniejszyć odbieranie ciepła, lub też w niektórych wypadkach płyn zlekka podgrzać. Po upływie około 7 godzin kryształy osiągają taką wielkość, że jeżeli próbkę gęstopłynnej masy przenieść na szybę i oglądać pod światło, to kryształy są już widoczne gołym okiem. W tym stanie przy rozcieraniu płynu między palcami wyczuwa się ich zawartość. W tym stosunku jak kryształy powiększają swoją wielkość, masa na oko staje się coraz gęstsza. Przy wyżej podanym przykładzie gęstnienie było dostrzegalne po około 24 godzinach od chwili zaszczepienia. Po tym czasie można obserwować postęp krystalizacji, biorąc małe próbki i na próbę odwirowując je. Kiedy narośnięcie kryształów doszło do takiego punktu, że powstaje lepka papka, która zawiera 40 i więcej wagowych procentów kryształów, można papkę w znany sposób odwirować, pamiętając o

tem, ażeby unikać każdej istotnej zmiany temperatury.

Podczas wirowania temperaturę należy utrzymywać poniżej punktu topnienia zawartych w ługu macierzystym kryształów i w obrębie tej granicy możliwie najwyżej, tak ażeby pozostały ług macierzysty był dostatecznie płynny. Do wirowania można użyć każdy system znajdujących się w handlu wirówek. Oddzielone na wirówce kryształy są jeszcze wilgotne od resztek ługu macierzystego, którego przez wirowanie nie można całkowicie usunąć. Kryształy te wyjmując się z wirówki i dla uniknięcia spiekania ochładza przy powolnym mieszaniu lub suszy. W tym celu można użyć dowolnej metody, np. próżniowej, względnie powietrza ogrzanego do temperatury leżącej poniżej punktu topnienia kryształów. W ten sposób przyłgnięty ług macierzysty krystalizuje na powierzchni kryształów i łączy się z nimi na jednolitą masę; przez to otrzymuje się produkt końcowy suchy, sypki i niespiekający się. Przy wyżej podanym sposobie prowadzenia pracy można otrzymać papkę zawierającą w ługu macierzystym 40 do 50% wagowych kryształów. Oddzielone od ługu kryształy po ostudzeniu lub wysuszeniu, znamienne przez swoją jednakową wielkość, są sypkie i wolne od pyłu.

II przykład — otrzymanie dziewięciowodnego metakrzemianu sodowego $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$. Przygotowuje się roztwór metakrzemianu sodowego o koncentracji około 42,6° Baumé (ciężar wł. 1,420) przy 100°C, następnie ochładza ten roztwór do 45°C. W tym punkcie dodaje się dla rozpoczęcia krystalizacji pewną ilość drobno zmielonych kryształów $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ i całą mieszaninę dokładnie miesza. Zwykle wystarcza 5 kg soli-szczepionki na 2000 kg roztworu; zaszczipiony roztwór ochładza się stopniowo, mieszając bez przerwy. Stopień ochładzania może wynosić na godzinę np. 0,2°C i w ten sposób ochładza się masę

w ciągu 10 godzin, a następnie obniżanie temperatury zmniejsza się na 0,1°C na godzinę, dopóki nie osiągnie się temperaturę 42°C. Tę temperaturę i stałe mieszanie utrzymuje się w dalszym ciągu dotąd, dopóki kryształy nie narosną do pożądanej wielkości. Następnie można kryształy oddzielić przez odwirowanie lub przez inny dowolny mechaniczny sposób i przytem albo w ruchu ochłodzić, lub też w ruchu wysuszyć, przepuszczając przez nie strumień ogrzanego do około 45°C powietrza. Otrzymany produkt składa się z kryształów $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ prawie jednolitej wielkości. Głównie otrzymuje się pojedyncze kryształy, ale mogą również znajdować się niewielkie skupienia kryształów. W każdym jednak wypadku cząsteczki posiadają budowę krystaliczną i otrzymany produkt jest suchy i sypki.

Przy wykonywaniu wynalazku duże znaczenie posiada powolne obniżanie temperatury ługu macierzystego po jego zaszczipieniu.

Znaleziono, że stopień ochładzania w wyżej podanym przykładzie daje bardzo dobre produkty; naturalnie, że technikę krystalizacji można istotnie zmienić, stosownie do praktyki i doświadczenia, tak np. mogą narastać kryształy w płynach o różnej kondensacji albo składzie i wtedy należy temperaturę odpowiednio uregulować.

Dokładne ustalenie liczby zarodków krystalizacji posiada istotne znaczenie dla osiągnięcia produktu o żądanych własnościach. Jeżeli znajduje się za dużo zarodków, może papka stać się przez krystalizację nadzwyczajnie gęstą albo zgoła się zestalić, zanim właściwe kryształy narosną do pożądanej wielkości. Jeżeli jednak znajduje się za mało zarodków, wtedy okres krystalizacji niepomiaralnie przedłuża się i kryształy posiadają skłonność do zbyt dużego wyrastania.

Dla każdego fachowca jest zrozumiałe, że modyfikacja procesu jest jedynie sprą-

wą doświadczenia i wprawy. W związku z tem należy dalej zauważyć, że gdy zarodki krystalizacji raz się wytworzyły, można spowodować ich narastanie, odparowując powoli roztwór przy temperaturze leżącej poniżej punktu topnieniażądanego uwodnionego krzemianu. Można to uskutecznić w odpowiednich wyparkach próżniowych. Ten sposób roboty daje produkt bardzo podobny do produktu otrzymanego przez powolne chłodzenie. Obydwa te sposoby nadają się do użytku.

Jest do przewidzenia, że również inne środki służące do regulacji narastania kryształów stosowane w technice krystalizacji, jak liczba utworzonych zarodków kryształów i wielkość zarodków kryształów, mogą znaleźć zastosowanie przy wykonywaniu wynalazku. Np., można dodać do uprzednio zaszczipionego roztworu wody lub płynu o mniejszej koncentracji, tak ażeby w tych warunkach znajdujące się już zarodki kryształów narastały, ale nowe zarodki się nie tworzyły.

Dalej można przewidzieć, że masa krystaliczna po oddzieleniu ługu macierzystego przed wysuszeniem lub ochłodzeniem, co, jak wyżej opisano, wywoła krystalizację ługu macierzystego, może być w odpowiedni sposób przemyta dla oddzielenia przylgniętego ługu, np. przez użycie mniej gęstych roztworów krzemianów, względnie roztworów o mniejszej koncentracji aniżeli ług macierzysty, lub też innemi środkami znanemi fachowcom. Oczywiście, że można tak nastawić roztwór wyjściowy i wybrać taką sól-szczepionkę, że można otrzymać każdy żądany uwodniony krzemian. Powyżej jako przykłady były podane pięć i dziewięciu uwodnionych krzemianów. Za cechę istotną należy uważać, że krystalizację można wtedy przeprowadzić, gdy ług macierzysty posiada stosunkowo małą lepkość, zaś rozpuszczalność kryształów jest stosunkowo duża. Oddzielenie ługu macierzystego przeprowadza się przedewszyst-

kiem przy prawie tej samej lub trochę wyższej temperaturze, co i krystalizację. Jednak podwyższenie temperatury ponad temperaturę krystalizacji jest ograniczone przez punkt topnienia znajdujących się w ługu macierzystym kryształów. W wyżej podanym przykładzie pięciowodzianu punkt topnienia leży przy 71,8°C (dla czystego związku na powietrzu), zaś odwirowanie odbywa się przy temperaturze około 64°C. Inne uwodnione krzemiany posiadają inne punkty topnienia tak, że w tym wypadku dla wykonania procesu należy stosować inne temperatury. Dolną granicę temperatury dla odwirowania możemy określić zależnie od lepkości ługu macierzystego, albo zależnie od szybkości, z jaką w poszczególnym przypadku powstają nowe zarodki kryształów, albo też zależnie od występowania innej stałej fazy.

Przy otrzymywaniu innych krzemianów zaszczipia się zapomocą odpowiedniej ilości żadanego krystalicznego wodzianu. W niektórych wypadkach jest jednak zbyteczne dodawać jako sól-szczepionkę trochę żadanego krystalicznego wodzianu, gdyż czasem zarodki kryształów tworzą się same. We wszystkich wypadkach zaleca się odciągać od krystalizującej masy takie ilości ciepła, ażeby temperatura utrzymywała się prawie na tej samej wysokości, albo obniżała się tylko nieznacznie.

Należy jeszcze zauważyć, że wyżej opisane metody dopuszczają znaczne zmiany w koncentracji produktu wyjściowego, co jest niedopuszczalne przy metodzie, w której cały materiał początkowy przechodzi w produkt końcowy, np. przy otrzymywaniu mas krystalicznych, które muszą być mielone.

Przy postępowaniu według wynalazku krystalizuje tylko czysty związek tak, że znajdujące się w mieszaninie zanieczyszczenia wpływają tylko na ług macierzysty, zaś wpływ na skład kryształów jest minimalny.

Oczywiście czasem może być korzystnem całkowicie lub częściowo poddać krystalizacji niewielkie ilości pozostałego ługu macierzystego tak, że powstanie wyżej określona stała faza, która różni się od kryształów zasadniczych. Jednak i tu otrzymuje się masę, która jest wyższej czystości i jakości, aniżeli dotychczas znane produkty.

Dalej należy nadmienić, że dla przeprowadzenia procesu według wynalazku nie zawsze stosunek krzemionki do tlenku sodowego winien wynosić 1 : 1, ale to jest właśnie korzystne, że można przeprowadzić krystalizację z roztworu o innym stosunku krzemionki do tlenku sodowego, względnie do innego tlenku potasowca.

W niektórych przypadkach mogą zajść takie warunki pracy, przy których krystalizacja ługu macierzystego przylgniętego po mechanicznem oddzieleniu nie zachodzi łatwo w wyżej opisany sposób przez ochłodzenie albo suszenie, np. gdy główna krystalizacja prowadzona jest w silnie alkalicznym ługu macierzystym lub gdy ług macierzysty zawiera zanieczyszczenia.

Tego rodzaju trudności można zwykle obejść albo przez przekrystalizowanie, ażeby zmniejszyć stężenie zanieczyszczeń w przylgniętym do nowoutworzonych kryształów płynie, albo przez przemycie krystalicznych cząstek roztworem odpowiedniego wodzianu, lub też innym podobnego rodzaju roztworem. Pozostały płyn po przemyciu można przeprowadzić w stałą postać według metod stosowanych do krystalizacji ługów macierzystych. Przy obydwóch sposobach otrzymuje się dość czyste produkty.

Jest oczywiste, że wybór warunków pracy dla wykonania procesu według wynalazku zostanie znakomicie ułatwiony przez uwzględnienie równowagi zgodnie z regułą faz. Ogólnie biorąc, postępowanie dla każdego układu, który charakteryzuje się dwoma składnikami, wodą i krzemia-

nem potasowca o określonym stosunku krzemionki do tlenku potasowca, obejmują następujące punkty: 1. Nastawienie trwałego roztworu wodnego krzemianu potasowca o określonym składzie i koncentracji. Górna granica koncentracji jest określona przez punkty niezmiennej mieszaniny, przy której otrzymany wodzian razem z roztworem i parą może współistnieć w trwałej równowadze z najbliższym z niżej uwodnionych krzemianów (albo ze związkiem o podobnym stosunku reguły faz do omawianego wodzianu), zaś dolna granica jest określona przez punkty, przy których omawiany wodzian razem z roztworem i parą może współistnieć w trwałej równowadze z najbliższym z wyżej uwodnionych krzemianów (względnie ze związkiem o podobnym stosunku reguły faz do omawianego wodzianu); 2. Ochłodzenie tego roztworu do temperatury, przy której następuje krystalizacja; 3. Zaszczepienie tego roztworu przez odpowiednią ilość delikatnych ziarenek żadanego wodzianu dla wywołania krystalizacji tegoż wodzianu; 4. Chłodzenie przy jednoczesnem mieszanii, ażeby wywołać odpowiedni wzrost kryształów przeważnej części zarodków; 5. Mechaniczne usunięcie ługu macierzystego, gdy kryształy osiągną pożądaną wielkość; 6. Wywołanie krystalizacji przylgniętego ługu macierzystego przy jednoczesnym ruchu kryształów, tak że istotnie ług macierzysty wydaje się jako jednolity dodatek do żadanych kryształów.

Krystalizację można również przeprowadzić przez wyparowanie wody, doprowadzając roztwór do temperatury, która leży wewnątrz granic określonych przestrzenią trwałości żadanych wodzianów w niniejszym dwuskładnikowym układzie.

Jest oczywistem, że nie mogą istnieć ogólne przepisy o warunkach, przy których może być otrzymany określony wodzian i przy których występuje krystalizacja uwodnionego krzemianu potasowca, tak

skomplikowanego, jak wyżej wymienionego, dwuskładnikowego układu. Takie przypadki mogą, np., występować przy układzie, w którym są obecne znaczne ilości soli kuchennej albo inne zanieczyszczenia. Inny przypadek może zająć, gdy w roztworze wyjściowym istnieje różny stosunek krzemionki do tlenku potasowca. Wyżej podane przykłady należy traktować jako układy trój albo więcej składnikowe. Jeżeli warunki pracy obu tych przykładów należą jednocześnie do jednego układu, należy ten układ traktować jako cztero albo więcej składnikowy.

Zależnie od rodzaju, koncentracji i ilości zanieczyszczeń, względnie stosunku krzemionki do tlenku metalu alkalicznego, w produkcie wyjściowym są różne graniczne warunki i czas, przy których można otrzymać określony związek. Jest znane, np., że nadmiar alkali, t. j. mniejszy stosunek krzemionki do tlenku metali alkalicznych, w określonych wypadkach powiększa szybkość narastania kryształów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania krystalicznych uwodnionych krzemianów potasowców, zwłaszcza krzemianów sodu, np. uwodnionego metakrzemianu sodowego, z ich roztworów, znamieny tem, że roztwory krzemianów potasowców, w których molekularny stosunek SiO_2 do tlenku potasowca odpowiada otrzymywanym kryształom, nastawia się przy podwyższonych temperaturach z ilością wody w przybliżeniu konieczną dla utworzenia wodzianów i poddaje się częściowej krystalizacji przy temperaturach, leżących trochę poniżej punktu topnieniażądanego uwodnionego krzemianu alkalicznego, odejmując bardzo powoli ciepło przy silnem, godzinami trwającym mieszaniu, przyczem z utworzonej papki kryształów przy odpowiedniem utrzymywaniu wymienionej temperatury usuwa się ług

macierzysty, np. przez odwirowanie, susząc w ten sposób otrzymane kryształy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że nastawione na pożądaną zawartość wody roztwory krzemianów potasowców zaszczepia się przy temperaturze, leżącej trochę poniżej punktu topnienia otrzymywanego wodzianu, drobnymi kryształami o tym samym składzie, co żądany wodzian, i masę utrzymuje stale przy wskazanej temperaturze i silnem mieszaniu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że kryształy wydzielone z ługu macierzystego suszy się przy powolnym ruchu w próżni lub w strumieniu powietrza, którego temperatura leży poniżej punktu topnienia odnośnego wodzianu.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamieny tem, że dla otrzymania pięciowodnionego metakrzemianu sodowego nastawia się wodny roztwór krzemianu o składzie około $1 \text{ Na}_2\text{O} : 0,995 \text{ SiO}_2 : 5,9 \text{ H}_2\text{O}$, roztwór ten zaszczepia przy około 65°C krystalicznym pięciowodnionym metakrzemianem sodowym i przy stałem mieszaniu wielogodzinnem utrzymuje się przy stałej temperaturze, poczem stopniowo powstającą papkę kryształów odwirowuje się przy prawie tej samej temperaturze lub też oddziela od ługu macierzystego w inny sposób, a otrzymane kryształy suszy się przy odpowiednio wolnym ruchu.

5. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamieny tem, że dla otrzymania dziewięciowodnionego metakrzemianu sodowego nastawia się roztwór metakrzemianu sodowego o stężeniu około $42,6^\circ$ Baumé przy 100°C (cięż. wł. 1,420), ochładza go do 45°C i po zaszczepieniu drobno zmielonemi kryształami $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ przy stałem mieszanii ochładza zupełnie wolno dalej (około $0,1^\circ\text{C}$ na godzinę), dopóki nie osiągnie się temperatury 42°C , przyczem mieszanie przy tej temperaturze kontynuuje się tak długo, dopóki kryształy nie osiągną pożądaney wielkości, następnie wydziela się ług ma-

cierzysty przez odwirowanie przy tej samej temperaturze lub innemi mechanicznemi sposobami i otrzymane kryształy suszy przy odpowiednim ruchu.

6. Sposób według zastrz. 1 do 5, znamieny tem, że przerywa się krystalizację roztworu krzemianu potasowca, gdy utworzy się lepka papka, zawierająca około 40 — 50% wagowych kryształów, a następnie kryształy oddziela się i suszy według podanych sposobów.

7. Sposób według zastrz. 1 do 6, znamieny tem, że nastawiony, z żadaną ilością wody i ogrzany do temperatury leżącej trochę poniżej punktu topnienia żadanego wodzianu roztwór krzemianu potasowca odparowuje się, jak tylko ukażą się zarodki kryształów, powoli w aparacie próżniowym przy utrzymywaniu tej temperatury i krystalizację przerywa, jak tylko kryształy osiągną stosowną wielkość.

8. Sposób według zastrz. 1 do 7, znamieny tem, że kryształy otrzymane po od-

dzieleniu ługu macierzystego przemywa się trochę słabszym roztworem krzemianu potasowca.

9. Sposób według zastrz. 1 do 8, znamieny tem, że do krystalizacji używa się roztworów krzemianów potasowców, które zawierają trochę więcej tlenu potasowca, aniżeli to odpowiada molekularnemu stosunkowi SiO_2 do tlenu potasowca w otrzymanych kryształach.

10. Sposób według zastrz. 1 do 9, znamieny tem, że używa się 5 części soliszczenia na 2000 części roztworu.

11. Sposób według zastrz. 1 do 10, znamieny tem, że oddzielony od kryształów ług macierzysty doprowadza się przez ochłodzenie całkowicie lub częściowo do krystalizacji.

Henkel & Cie, G. m. b. H.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.