

23 czerwca 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

c22d, 1/12

Nr 3474.

Rudolf Carl
(Wiedeń, Austria).

Kl. 40 ~~c 7~~

Kl. 40c, 1/2 A/K

Sposób elektrolitycznego rozkładu stopów srebra.

Zgłoszono 28 czerwca 1923 r.

Udzielono 18 listopada 1925 r.

Pierwszeństwo: 24 listopada 1922 r. (Austria).

Stosowane w praktyce sposoby elektrolitycznego rozdzielania stopów metali szlachetnych, zwłaszcza srebra, które nie mogą być poddane bezpośrednio elektrolitycznej rafinacji (np. według Moebins'a) polegają na tem, że w kwaśnym elektrolicie rozpuszcza się na anodzie zarówno srebro jak i metale nieszlachetne, zwłaszcza miedź, a następnie otrzymany roztwór utrzymuje się oddzielnie od katody i odciąga się go i odsrebrza poza komorą elektrolityczną w przyrządzie do cementacji srebra. Roztwór odsrebrzony doprowadza się następnie do przestrzeni katodowej w ciągłym obiegu, utrzymywanym przez pompę. Natężenie prądu na anodzie, dopuszczalne w tej metodzie, wynosi tylko $2\frac{1}{2}$ do 3 amperów,

przez co przedłuża się czas wydzielania metali szlachetnych.

Według przedłożonego wynalazku: 1) możliwe jest stosowanie bez zwiększenia zapotrzebowania energii natężenia prądu na anodzie 6 A a nawet 10 A na 1 dm^2 , co umożliwia dwu do czterokrotnie szybsze wydzielenie metali szlachetnych; 2) w przeciwieństwie do wspomnianego na początku zwykłego sposobu odpada w zupełności kłopotliwe i kosztowne urządzenie do cementacji; 3) jest zbędna pompa, potrzebna do cyrkulacji elektrolitu i jej zapotrzebowanie energii; 4) metale szlachetne otrzymuje się bez żadnej straty, podczas gdy w innych metodach zawsze choćby małe ilości przechodzą do metalu straconego na

katodzie (miedź); 5) elektrolit zupełnie się nie zmienia, zatem, w przeciwieństwie do innych metod, zbyteczne jest regenerowanie go.

Wymalazek niniejszy opiera się na tym fakcie, że jeśli stopy srebra rozpuszczają się na anodzie w możliwie neutralnym elektrolicie, którego aniony mogą tworzyć z srebrem i z metalami nieszlachetnymi łatwo rozpuszczalne sole, a na katodzie powstają jony wodorotlenkowe przy normalnem wyładowaniu wodoru, to wtedy tworzy się, w czasie elektrolizy, mieszanina tlenku srebra i wodorotlenków metali nieszlachetnych. Jeśli teraz miesza się elektrolit silnie, wtedy wszystkie utworzone cząsteczki tlenku srebra dostają się do katody, działają tu jako depolaryzator i zapobiegają wyładowaniu wodoru, przyczem redukują się ilościowo na rozdrobnione, metaliczne srebro nie przyczepiające się do katody; względnie wyładowanie wodoru zmniejsza się odpowiednio do zawartości srebra w rozkładanym materiale.

Natomiast wodorotlenki metali nieszlachetnych nie redukują się wcale na katodzie, lub czynią to tylko częściowo. Depolaryzujące działanie tlenku srebra powoduje w tym procesie znaczne obniżenie napięcia elektrolitycznego, wynoszące przy stopach średnio bogatych w srebro okragło 30% w porównaniu z elektrolizą bez depolaryzacji. Jeśli po ukończeniu elektrolizy wyklaruje się elektrolit i następnie odfiltruje, wtedy z mieszaniny metalicznego srebra, ewentualnie obecnych innych metali szlachetnych, zawsze obecnych metali nieszlachetnych i wodorotlenków metali nieszlachetnych, można wydzielić te dwa ostatnie zapomocą rozcieńczonego kwasu, ewentualnie przy wdmuchiowaniu powietrza i pary wodnej, przyczem metale szlachetne pozostają w postaci metalicznej w stanie znacznej czystości. Otrzymany roztwór metali nieszlachetnych można przeobrazić na ich sole, albo też otrzymywać z

niego metale, np. miedź, elektrolizując z nierozpuszczalnymi anodami.

Otrzymane metale szlachetne można, w znany sposób, dalej rafinować.

Gdyby elektrolit nie był silnie mieszany, wtedy znaczna część utworzonego tlenku srebra usunęłaby się od redukcji na katodzie; miałoby to miejsce nawet wtedy, gdyby jako katodę zastosowano elektrodę na dnie, które to urządzenie byłoby zresztą i z innych powodów nieodpowiednie. W wypadku, gdy elektrolit nie jest mieszany, a zatem gdy rezygnuje się z redukcji tlenku srebra na srebro metaliczne, produkt otrzymany w elektrolizie, będzie przedstawiał mieszaninę małej ilości srebra obok dużej ilości tlenku srebra i wodorotlenków metali nieszlachetnych. Rozdzielenie przy pomocy kwasu byłoby wtedy bardziej kłopotliwe, ponieważ albo trzeba by rozpuszczane w nim srebro dodatkowo cementować, albo należałoby najpierw zredukować tlenek srebra na srebro metaliczne, np. przez ogrzanie lub dodatek chemicznych środków redukcyjnych, podczas elektrolizy lub jej ukończenia.

Mieszanie elektrolitu posiada, jak wiadać, bardzo wielkie znaczenie, ponieważ pozwala osiągnąć maksimum depolaryzacji i połączonego z tem obniżenia napięcia przy najmniejszych kosztach, nadto umożliwia nadzwyczaj proste oddzielenie metali szlachetnych od nieszlachetnych.

Jako elektrolit stosuje się między innymi przede wszystkim nadchloran sodu ($Na Cl O_4$) dalej fluoroboran sodu ($Na B F_4$), etylo- i metylo-siarczany alkaliów, oraz podobne sole; unikać należy soli, mogących ulec redukcji na katodzie, jak np. azotany i chlorany alkaliów. Samą elektrolizę można prowadzić najodpowiedniej w komorach, służących równocześnie jako katoda, a więc z miedzi, mosiądzu, żelaza i t. d., można jednak stosować także inne materiały, np. wanny kamionkowe.

W praktyce chodzić będzie przeważnie

Obniżenie napięcia

o rozkład złoto-srebrnych stopów srebra z miedzią; w tym wypadku otrzymamy roztwór metali nieszlachetnych, a więc miedzi, która będzie się przerabiać na witrjol miedzi, albo wydobywać z niego miedź elektrolitycznie z użyciem nierozpuszczalnej anody.

Jeśli jednak chodzi o rozdzielenie stopów, np. złota, srebra i ołowiu, wtedy zaleca się z powstałej przy elektrolizie mieszaniny metalicznego srebra (złota) i wodorotlenku ołowiu rozpuszczenie tego ostatniego kwasem nadchlorowym ($HClO_4$) albo fluoroborowodorowym (HBF_4) lub przy pomocy roztworów alkaliów żrących, i przerabianie otrzymanych roztworów na związki ołowiu albo na ołów metaliczny.

Mogłoby się здаwać, że przedmiot tego wynalazku zawiera w sobie zastosowanie metod według patentów niemieckich za Nr 91707 i 99121, względnie patentu niemieckiego Nr 105143.

Metody te różnią się jednak od przedłożonego wynalazku zarówno co do swych celów, jak i zasadniczo.

Wymienione patenty mają na celu wyrób trudno rozpuszczalnych soli i tlenków metali o wysokiej czystości, jako produktów, mających bezpośrednią wartość handlową; do osiągnięcia tego celu stosuje się mieszane elektrolity, a te elektrolity muszą być wciąż regenerowane, celem utrzymania stałego stosunku soli w roztworze do soli strąconej.

W przeciwieństwie do tego ostatecznym celem niniejszej metody nie jest otrzymanie trudno rozpuszczalnych soli metali, lecz otrzymanie metalicznego srebra, względnie srebra zawierającego złoto. Powstające przytem produkty uboczne, wodorotlenki metali nieszlachetnych, zmieszane są z metalem szlachetnym, a więc już z tej przyczyny nie można ich uważać za zamierzony produkt końcowy, przeciwnie, usuwa się je z powstałej mieszaniny

przez rozpuszczenie. Niezależnie od tego są te wodorotlenki także niezupełnie czyste. Dalej w przedłożonej metodzie nie stosuje się elektrolitu złożonego z soli rozpuszczanej i strąconej, gdyż byłoby to nieodpowiednie; w końcu rozstrzygającą cechą jest zastosowanie depolaryzującego działania tlenku srebra, które nie jest stosowane w żadnym z wymienionych patentów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób elektrolitycznego rozkładu stopów srebra, znamieny tem, że używa się tych stopów jako anody w możliwie obojętnym elektrolicie, którego aniony mogą tworzyć ze srebrem i metalami nieszlachetnymi stopy łatwo rozpuszczalne sole, podczas gdy na katodzie tworzą się jony wodorotlenowe, wskutek czego powstają tlenek srebra i wodorotlenki metali nieszlachetnych, przyczem jednak tlenek srebra działa jako depolaryzator katodowy i przez to redukuje się na metaliczne, rozdrobione srebro, przyczepiające się do katody, podczas gdy wodorotlenki metali nieszlachetnych pozostają zupełnie lub częściowo niezmiennione.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że depolaryzujące działanie tlenku srebra zostaje wywołane, względnie ułatwione przez to, iż elektrolit jest podczas elektrolizy stale mieszany, ażeby wszystkie cząsteczki tlenku srebra dostały się do katody, przyczem to mieszanie może się odbywać w sposób mechaniczny, np. przez odpowiedni ruch elektrod, mieszadłami albo przez wdmuchiwanie sprężonego powietrza, lub w inny znany sposób.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że z otrzymanej przy elektrolizie mieszaniny srebra, względnie innych

metali szlachetnych, ewentualnie obecnych
metali nieszlachetnych i wodorotlenków
metali nieszlachetnych, rozpuszcza się te
ostatnie odpowiednim kwasem lub zasadą,
podczas gdy srebro i inne metale szlachet-
ne pozostają w wysoko wartościowej po-

staci metalicznej i mogą być przerabiane
dalej w sposób znany.

R u d o l f C a r l.
Zastępca A. Bolland,
rzecznik patentowy.