

Warszawa, 8 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 019 37/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23147.

Kl. 12 m, 8.

Walter Villa Gilbert
(Londyn, Wielka Brytania).

12 m 37/00

Sposób elektrolitycznego wytwarzania związków chromu.

Zgłoszono 2 listopada 1934 r.

Udzielono 23 kwietnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 21 kwietnia 1934 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy elektrolitycznego wytwarzania z roztworów kwasu chromowego związków chromu oraz trudno rozpuszczalnych chromianów, wolnych od kwasów: solnego, siarkowego i azotowego oraz ich soli, dzięki czemu roztwory te nadają się do użytku jako środki, przeciwdziałające nadżeraniu (korozji).

Jest rzeczą znaną, że trudno rozpuszczalne chromiany są użyteczne, jako środki, zapobiegające korozji metali. Okazało się, że do tego celu chromiany te muszą być zasadniczo wolne od pewnych zanieczyszczeń, np. chlorków, siarczanów i azotanów, zawartych zwykle w dotychczasowych materiałach handlowych. Te zanieczyszczenia przyspieszają korozję, pod-

czas gdy inne zanieczyszczenia, w rodzaju np. tlenków odpowiednich metali, są obojętne. Wynalazek niniejszy podaje proces, umożliwiający wytwarzanie chromianów z surowców, i pomimo, że wytworzone produkty nie są zwykle chemicznie czyste, jednakże są one wolne od zanieczyszczeń, utrudniających ich działanie przeciwkorozyjne.

W szczególności wynalazek dotyczy sposobu elektrolitycznego wytwarzania związków chromu z roztworu chromianu metalu alkalicznego bez dodatku soli innych kwasów, lecz z zastosowaniem jako anody metalu, który rozpuszcza się pod działaniem prądu na anodzie, przyczem elektrolizę prowadzi się aż do chwili po-

wstania kwasu chromowego w stanie wolnym lub w połączeniu z metalem anody.

Znany jest sposób prowadzenia elektrolizy węglanu lub wodorotlenku alkalicznego przy zastosowaniu stopu chromowego, np. żelazo-chromu, w charakterze jednej anody, wytwarzającej chromian alkaliczny, przyczem proces prowadzi się aż do zupełnego przeobrażenia obojętnego chromianu metalu alkalicznego w dwuchromian. Według wynalazku niniejszego elektrolizę prowadzi się jeszcze dalej, przyczem w zależności od tego, czy anoda jest wykonana ze stopu chromowego, czy też z innego metalu, w elektrolizie powstaje kwas chromowy i sól tego kwasu albo też tylko sól kwasu chromowego.

Wytwarzanie kwasu chromowego przeprowadzano również przez elektrolizę chromianu metalu alkalicznego lub dwuchromianu z zastosowaniem obojętnej anody oraz katody, otoczonej naczyniem porowatym, przyczem stopień stężenia roztworu kwasu chromowego zwiększano, odprowadzając od czasu do czasu roztwór katodowy i dodając do elektrolitu świeżego chromianu lub dwuchromianu metalu alkalicznego.

Wytwarzanie soli metali ciężkich, w szczególności chromianów, przeprowadzano przez elektrolizę elektrolitu, zawierającego obok pożądanej soli, np. ołowiowej w rodzaju chromianu, składnik rozpuszczający w rodzaju chlorku. W procesie według wynalazku nie stosuje się składnika rozpuszczającego, gdyż jest to w wysokim stopniu niepożądane ze względu na wprowadzanie zanieczyszczeń, które wynalazek usiłuje usunąć.

W jednej ze swych postaci wykonania według wynalazku do wytwarzania kwasu chromowego w charakterze anody stosuje się chrom lub materiał, zawierający chrom, np. stop żelazo-chromowy, w szczególności żelazo-chrom, sprzedawany zwykle do wyrobu stali, którego cena zależy w znacz-

nym stopniu od zawartości węgla. Ponieważ do celów wynalazku zawartość węgla w stopie nie ma znaczenia, używa się przede wszystkim stopu niskoprocentowego, zawierającego 60 — 70% chromu i do 10% węgla. Można również stosować inne stopy albo materiały chromowe, o ile w żądanym produkcie ostatecznym dopuszczalna jest obecność innych składników stopu.

Przy elektrolizie stopu żelazo-chromowego na anodzie powstaje kwas chromowy, a przy katodzie — soda żrąca. Jeśli nie stosować przegrody porowatej, wówczas zawartość kwasu chromowego w roztworze stale wzrasta, lecz zawartość wodorotlenku sodowego pozostaje niezmienna i można go usunąć, używając przegrody porowatej.

Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku do wytwarzania chromianu, np. chromianu cynku, jako anodę dobiera się metal, którego chromian ma być otrzymany.

Przy wytwarzaniu chromianu cynku wystarczy przeprowadzić elektrolizę dwuchromianu sodowego, używając anody cynkowej bez przegrody porowatej. Anoda cynkowa rozpuszcza się w kwasie chromowym w miarę jego powstawania i dzięki dyfuzji w elektrolizie i zobojętnieniu ługiem sodowym, uwolnionym przy katodzie, wytworzona sól natychmiast opada w postaci chromianu cynku. W miarę postępu elektrolizy strącany chromian staje się coraz bardziej zasadowy, co można zaobserwować ze zmiany barwy wytwarzanego osadu, podczas gdy roztwór staje się coraz bardziej alkaliczny, dzięki uwalnianiu sody przy katodzie i strącaniu kwasu chromowego, uwolnionego przy anodzie. W ten sposób, oddzielając osad podczas elektrolizy co pewien czas, można otrzymać szereg chromianów cynkowych, poczynając od bardziej kwaśnych aż do coraz bardziej zasadowych.

Poza tem, jest rzeczą pożądaną przeszkodzenie swobodnemu krążeniu elektro-

litu, w celu utrzymania roztworu, znajdującego się w bezpośrednim sąsiedztwie anody, w stanie kwaśnym, w przeciwnym bowiem razie strącony chromian cynkowy, powstający w bezpośrednim sąsiedztwie anody, mógłby wytworzyć na powierzchni anody grubą powłokę i utrudnić przepływ prądu. W tym celu nie powstaje potrzeba użycia porowatej przegrody glinianej, lecz wystarczy luźna tkanina, zwłaszcza płótno azbestowe. Katoda również pokrywa się powłoką, lecz można tego uniknąć, stosując na niej odpowiednio dużą gęstość prądu.

Przy wytwarzaniu kwasu chromowego jest rzeczą pożądaną w określonym stadium elektrolizy używanie przegrody porowatej, aby usunąć sodę, istniejącą początkowo w postaci dwuchromianu sodowego.

Wynalazek niniejszy obejmuje ponadto proces wytwarzania kwasu chromowego ewentualnie chromianów metalowych, polegający na tem, że podczas elektrolizy roztwór, znajdujący się w pobliżu anody, jest oddzielony od roztworu, znajdującego się w sąsiedztwie katody, zapomocą jednej lub większej liczby przegród porowatych, np. z glinki porowatej lub z tkanego azbestu, umieszczonych między elektrodami, przyczem produkt, wytworzony przy anodzie, oddziela się, zanim nastąpi znacznie większa dyfuzja cieczy katodowej do cieczy anodowej.

Przy wytwarzaniu kwasu chromowego według wynalazku odpowiednie postępowanie polega na tem, że przy elektrolizie dwuchromianu sodowego stosuje się anodę żelazochromową bez przegrody aż do osiągnięcia dostatecznego stężenia kwasu chromowego w roztworze. Ten roztwór można przenieść do komory, podzielonej na dwa przedziały arkuszem tkaniny azbestowej, i w dalszym ciągu prowadzić elektrolizę. Wówczas kwas chromowy ulega stężeniu w cieczy anodowej, a soda — w cieczy katodowej. Nieco żelaza, otrzymanego z że-

lazochromu, wydziela się w pierwszym stadium elektrolizy (jeśli pracuje się bez przegrody), a reszta żelaza zostaje przeniesiona przez elektrolizę do cieczy katodowej, w której zbiera się jako muł, złożony z wodorotlenku żelazowego i wodorotlenku chromowego. Przy użyciu anody chromowej albo obojętnej, np. ołowianej, w przedziale anodowym można otrzymać praktycznie czysty roztwór kwasu chromowego.

A zatem, wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kwasu chromowego, obejmującego następujące procesy kolejne:

1. elektrolizę wodnego roztworu dwuchromianu potasowca bez obecności soli lub kwasu innego niż kwas chromowy i z zastosowaniem, w charakterze anody, żelazochromu;

2. poddawanie cieczy, zawierającej kwas chromowy, otrzymany według punktu 1, dalszej elektrolizie w komorze, zaopatrzonej w jedną lub kilka przegród porowatych, np. z tkaniny azbestowej, umieszczonych pomiędzy anodą i katodą, przy użyciu czystego chromu albo obojętnego przewodnika w rodzaju węgla lub ołowiu jako anody;

3. oddzielanie cieczy anodowej przed znacznie większą dyfuzją do niej roztworu, znajdującego się w pobliżu katody, oraz ewentualnie wykrywanie i wykrystalizowanie kwasu chromowego z cieczy anodowej.

Przy wytwarzaniu chromianu cynkowego lub innych chromianów metali z zastosowaniem anody rozpuszczalnej, w celu otrzymania bardziej jednorodnego produktu, jest rzeczą pożądaną od początku podzielić komorę zapomocą porowatej przegrody na przedziały anodowy i katodowy. W ten sposób otrzymuje się ciecz anodową, zawierającą roztwór chromianu cynku lub chromianu innego metalu w kwasie chromowym. Wlewając ciecz anodową do roztworu alkaliów o dostatecznym stężeniu, zależnie od tego, czy pożądanym jest chro-

mian bardziej kwaśny, czy też bardziej zasadowy, otrzymuje się chromian w postaci osadu, łatwo odsączalnego od alkalicznego chromianu sodowego. Alkalja, niezbędne do strącenia chromianu, można otrzymać z cieczy katodowej.

Inny sposób strącenia chromianu metalu polega na przeniesieniu katody do przedziału anodowego i anody do przedziału katodowego i na prowadzeniu elektrolizy w dalszym ciągu. W ten sposób ciecz katodowa, zawierająca obecnie anodę, przetworzona zostaje zpowrotem najpierw w roztwór dwuchromianu, a następnie — w roztwór kwasu chromowego, zawierający rozpuszczony metal anody, podczas gdy ciecz anodowa, zawierająca obecnie katodę, zostaje najpierw zobojętniona, następnie zalkalizowana, co powoduje wytrącenie się rozpuszczonego w niej metalu.

W innej odmianie sposobu stosuje się jako anodę płytę z cynku lub innego metalu, którego chromian jest pożądany, oraz podobną płytę jako katodę, ustawiając obie elektrody w roztworze dwuchromianu sodowego pionowo blisko jedna drugiej, lecz nie stykając ich ze sobą. Jeśli chromian osadza się na powierzchni anody, to usunięcie go można skutecznie, odwracając prąd, i to odwrócenie można powtarzać w miarę potrzeby, przyczem druga płyta działa odpowiednio jako anoda, gdy prąd zostanie odwrócony.

Przy wytwarzaniu chromianów wapniowców mogą być zastosowane tlenki wapniowców lub węglany wapniowców, rozpuszczalne w kwasie chromowym niedostatecznie, aby podczas wytwarzania kwasu chromowego przy anodzie nastąpiło strącenie się tych chromianów z roztworów w kwasie chromowym przy katodzie. Podczas wytwarzania tych chromianów okazało się rzeczą korzystną w komorze elektrolitycznej z dwuchromianem sodowym otoczenie anody tlenkiem, wodorotlenkiem lub węglanem wapniowca przez rozpuszczenie lub

zawieszenie go w cieczy anodowej, oddzielonej od cieczy katodowej zapomocą przegrody porowatej. Gdy ciecz anodowa zostanie dostatecznie zakwaszona kwasem chromowym, tlenek lub węglan wapniowca zostanie przetworzony na chromian i może być odsączony. Wolny kwas chromowy, odmyty od chromianu wapniowca, można stosować ponownie do wytwarzania cieczy anodowej do dalszej elektrolizy przez zmieszanie tego kwasu z dwuchromianem sodowym. Anoda w tym przypadku powinna być chromowa albo można zastosować anodę żelazo-chromową, jeśli w ostatecznym chromianie dopuszczalna jest obecność żelaza.

Chromian ołowiu można wytwarzać w taki sam sposób, jak chromiany wapniowców, zawieszając tlenek lub węglan ołowiu w cieczy anodowej oraz stosując anodę chromową lub żelazochromową.

We wszystkich tych procesach alkaliczny chromian sodowy, otrzymany z cieczy katodowej, można łatwo przetworzyć na dwuchromian sodowy zapomocą elektrolizy, stosując jako anodę niskoprocentowy żelazo-chrom (wysoki % węgla) bez żadnej przegrody. Żelazo strąca się przeważnie jako wodorotlenek i chromian, przyczem może być odsączone. Do tego celu anoda żelazo-chromowa, posiadająca postać pręta lub płyty, jest zbyt kosztowna i trudna do wytworzenia. Zwykły produkt handlowy, sprzedawany do celów metalurgicznych w bryłkach lub ziarnach, można gromadzić na poziomej płycie ołowianej, tworzącej anodę i dno kąpieli elektrolitycznej, zawierającej chromian sodowy.

Ten sam aparat i ta sama anoda okazały się odpowiednie do wytwarzania kwasu chromowego. Po osiągnięciu dostatecznego stężenia kwasu chromowego, można go oddzielić od rozpuszczonego żelaza i dwuchromianu sodowego przez krystalizację. Jednakże jest rzeczą korzystniejszą roztwór ten po odsączeniu chromianu że-

lazowego przenieść do innego naczynia, zaopatrzonego w przegrodę z tkaniny azbestowej, zastosować anodę ołowianą lub czysto chromową oraz arkuszną katodę żelazną i prowadzić elektrolizę w dalszym ciągu dopóty, aż cała ilość żelaza zbierze się w cieczy katodowej. Takie postępowanie usuwa również sól z cieczy anodowej, która pozostaje, jako, praktycznie biorąc, czysty roztwór kwasu chromowego.

Poniższe przykłady ilustrują zasady, na których opiera się wynalazek niniejszy.

Przykład I. 2 garnki porowate, umieszczone w otwartym korycie szklanym, napełniono 50%-owym roztworem dwuchromianu sodowego, a szklane koryto — aż do poziomu o 1 cm poniżej brzegów garnków porowatych — tym samym roztworem. W jednym z garnków porowatych umieszczono pręt z chromu metalicznego, a w drugim — pręt ze stali nierdzewiejącej i chrom połączono z biegunem dodatnim baterji akumulatorów, a stal nierdzewiejącą — z biegunem ujemnym. Przez taką komorę elektrolityczną przepuszczano prąd około 5 amp dopóty, aż roztwór w garnku katodowym przybrał barwę żółtą, charakteryzującą chromian sodowy. Wówczas podnoszono elektrody i natychmiast usuwano roztwory z garnków porowatych. Roztwór w garnku anodowym składał się zasadniczo z kwasu chromowego, zawierającego małą ilość dwuchromianu sodowego, a roztwór w garnku anodowym — z chromianu sodowego, zawierającego małą ilość zanieczyszczeń krzemionkowych, pochodzących z garnków porowatych.

Przykład II. Powtórzono doświadczenie, opisane w przykładzie I, z tą różnicą, że jako anodę zamiast pręta chromowego zastosowano pręt cynkowy. Pręt cynkowy uległ częściowemu rozpuszczeniu w kwasie chromowym, wytworzonym przy anodzie, a strata na wadze okazała się zasadniczo równoważna ilości cynku w kwasie chromowym.

Przykład III. Roztwór, otrzymany z garnka anodowego według przykładu II, wiano do garnka porowatego, do którego wprowadzono katodę ze stali nierdzewiejącej. Do innego garnka porowatego wiano 50%-owy roztwór dwuchromianu sodowego i włączono doń anodę cynkową. Następnie, przeprowadzono elektrolizę, jak w przykładzie II, i w tym przypadku w miarę, jak barwa roztworu w garnku katodowym stopniowo zmieniała się na lekko żółtą, charakteryzującą chromian sodowy, w garnku katodowym wytwarzał się również strącony chromian cynku, natomiast w garnku anodowym powstała dalsza ilość cynku, rozpuszczonego w kwasie chromowym.

Przykład IV. Wytworzono roztwór wapna w kwasie chromowym, rozpuszczając wodorotlenek wapniowy w kwasie chromowym, i otrzymany roztwór wiano do garnka porowatego. Drugi garnek porowaty napełniono 50%-owym roztworem dwuchromianu sodowego i oba garnki ustawiono w kąpieli 50%-owego roztworu dwuchromianu sodowego, jak w przykładzie I. Do garnka, zawierającego dwuchromian sodowy, wprowadzono anodę chromową, a do garnka, zawierającego roztwór wapna w kwasie chromowym, katodę ze stali nierdzewiejącej. Następnie przepuszczano prąd dopóty, aż roztwór w garnku katodowym zmienił barwę z ciemno czerwonej na charakterystyczną barwę chromianu sodowego, przyczem okazało się, że w roztworze istnieje również osad zawieszony, złożony z chromianu wapnia, garnek zaś anodowy zawiera kwas chromowy.

Chromiany, wytworzone przez strącenie na katodzie, jak opisano powyżej, znajdują się w stanie bardzo miękko rozdrobnionym, przyczem osad wysycha na bardzo miękki miękki proszek, szczególnie odpowiedni do mieszania ze środkiem rozprzodkającym, w celu zastosowania, jako preparatu przeciwkorozyjnego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania związków chromu przez elektrolizę roztworu chromianu alkalicznego bez dodatku soli innych kwasów, znamienny tem, że w charakterze anody dobiera się metal, jaki rozpuszcza się pod działaniem prądu przy anodzie, i elektrolizę prowadzi aż do powstania w elektrolizie kwasu chromowego bądź w postaci wolnej, bądź w połączeniu z metalem anody.

2. Sposób wytwarzania związków chromu według zastrz. 1, znamienny tem, że w charakterze anody stosuje się chrom lub stop chromowy, przyczem uzyskuje się roztwór kwasu chromowego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że wytworzony osad wydziela się podczas elektrolizy, dzięki czemu zostają wyosobnione chromiany o rozmaitej zawartości kwasu chromowego.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że roztwór, otaczający anodę, oddziela się od roztworu, otaczającego katodę, jedną lub kilkoma przegrodami porowatymi, np. z glinki porowatej lub tkaniny azbestowej, umieszczonemi pomiędzy elektrodami, przyczem produkt, wytwarzany na anodzie, oddziela się, zanim znajdzie znaczniejszą dyfuzję cieczy katodowej do cieczy anodowej.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że chrom metalowy strąca się z roztworu anodowego przez zubożenie lub zalkalizowanie.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że strącanie chromianu skutecz-

nia się jednocześnie z wytwarzaniem świeżej cieczy anodowej, przekładając katodę do przedziału anodowego, a anodę do przedziału katodowego i prowadząc elektrolizę w dalszym ciągu.

7. Sposób według zastrz. 1 i 4, znamienny tem, że w cieczy anodowej rozpuszcza się lub zawiesza tlenek lub węgiel wapniowca w celu wytwarzania połączeń z kwasem chromowym podczas jego powstawania.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się obie elektrody z tego samego metalu, przyczem kierunek prądu odwraca się okresowo.

9. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że poddaje się elektrolizie wodny roztwór dwuchromianu potasowca bez dodatku soli kwasów innych z zastosowaniem w charakterze anody chromu lub żelazochromu, poczem powstały kwas chromowy poddaje się dalszej elektrolizie w komorze, zaopatrzonej w jedną lub kilka przegród porowatych, np. z tkaniny azbestowej, umieszczonych pomiędzy anodą i katodą, z zastosowaniem w charakterze anody czystego chromu lub obojętnego przewodnika w rodzaju węgla lub ołowiu, następnie oddziela się ciecz anodową przed znaczniejszą dyfuzją do niej roztworu, znajdującą się w pobliżu katody, i wreszcie ewentualnie kwas chromowy wykrystalizowuje się z cieczy anodowej.

Walter Villa Gilbert.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

