

I września 1927 r. 2

C 226, 27/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 6078.

Kl. 12 i 30.

Thomas Ewan
(Maryhill, Glasgow, Wielka Brytania).

Udoskonalony sposób traktowania amalgamatów metali alkalicznych, szczególnie dla wytwarzania metali alkalicznych.

Zgłoszono 12 marca 1924 r.

Udzielono 16 października 1926 r.

Pierwszeństwo: 3 kwietnia 1923 r. dla zastrz. 5, 6; 8 grudnia 1923 r. dla zastrz. 1—4, 7—9 (Wielka Brytania).

Wynalazek dotyczy ulepszonych metod wytwarzania metali alkalicznych.

W tym celu stosowana jest elektroliza wodnego roztworu soli takich metali przy katodzie rtęciowej i wydzielanie metalu z amalgamatu przy pomocy płynnego bezwodnego amonjaku. Wynalazek obejmuje dalej wydzielanie sodu (albo innych metali alkalicznych), jako takich z amalgamatów, a przede wszystkim z amalgamatów silnie rozcieńczonych, przy wytwarzaniu z amalgamatu anody przy elektrolizie obojętnego roztworu elektrolitycznego przy niskiej temperaturze, t. j. przy temperaturze znacznie niższej, niż 100°C . Proces odbywa się w granicach od -30° — $+30^{\circ}\text{C}$, czyli przy temperaturach, znacznie niższych od tych, jakie są stosowane w sposo-

bie działania na sole stopione. Najodpowiedniejszym rozpuszczalnikiem będzie przytem bezwodny płynny amonjak. Można jednak stosować i inne rozpuszczalniki pod warunkiem, by rozpuszczalniki te wydzielały roztwory elektrolityczne, obojętne w stosunku do sodu i innych metali alkalicznych. Roztwory nie powinny wchodzić w reakcję z sodem i z innymi metalami alkalicznymi w takim stopniu, który powodowałby izolowanie tych metali od ich działania. Takim rozpuszczalnikiem może być np. płynny metylamin. Znaczna ilość płynów organicznych natomiast nie nadaje się do celów niniejszego procesu, ponieważ reagują one z sodem i z metalami alkalicznymi. Stopione sole nie nadają się również, ponieważ temperatura ich topliwości

leży znacznie wyżej, niż temperatury, stosowane w nowym procesie.

Jako elektrolit może służyć dowolna sól sodu (albo innego metalu alkalicznego), która rozpuszcza się w wybranym rozpuszczalniku i obojętna (w wyżej przytoczonym znaczeniu) w stosunku do sodu (albo innego metalu alkalicznego), a więc, np., cyjanek sodu (lub innego metalu alkalicznego).

Wynalazek polega na stosowaniu pewnych roztworów, w których metale alkaliczne zasadniczo nie rozpuszczają się, a które jednak służyć mogą dla wydzielania ich z amalgamatów. Metale mogą być preto wydzielane bezpośrednio. Wydzielanie ich z roztworów w płynnym rozpuszczalniku odbywa się bez przerwy w celu oddzielania metali w drodze odparowywania. Cały proces może mieć przebieg ciągły.

Roztwory soli metali alkalicznych w płynnym bezwodnym amonjaku można podzielić na trzy grupy:

1. Roztwory, w których pewien metal się rozpuszcza.

2. Roztwory, w których metal ten jest nierozpuszczalny albo rozpuszcza się w bardzo nieznacznym stopniu i w których istnieje on równolegle w postaci roztworu w amonjaku prawie bez domieszki soli.

3. Roztwory, w których metal jest zupełnie nierozpuszczalny i znajduje się w nich wyłącznie w stanie stałym.

Jeżeli łatwo rozpuszczalną sól sodu dodaje się w zwiększających się stopniowo ilościach do roztworu sodu w amonjaku, to osiąga się punkt, w którym oba roztwory tworzą dwie odrębne warstwy. Dolna warstwa składa się przytem z roztworu soli sodowej w amonjaku i zawiera zaledwie ślady wolnego sodu, górna zaś zawiera prawie całą ilość sodu, rozpuszczonego w amonjaku, prawie bez domieszek soli sodu. Przy dalszem dodawaniu soli wzrasta zagęszczenie roztworu sodu i zachowuje

równowagę oddzielnej warstwy aż do nasycenia, poczem następuje wydzielenie sodu w stanie stałym.

Roztwory tego typu (w których metal rozpuszcza się z mniejszą lub większą trudnością) nie posiadają większego znaczenia dla nowego procesu, ponieważ powstający na katodzie metal rozpuszcza się w mniejszym lub w większym stopniu w elektrolicie, a stamtąd zostaje ujęty przez rtęć na anodzie. Metal, unikający powrotnego przejęcia, może być wydzielony z komory jedynie łącznie z rozpuszczalną solą, od której musi być następnie oddzielony, co zupełnie niepotrzebnie komplikuje proces. Im bardziej roztwory zbliżają się do granicy, oddzielającej roztwór drugiej grupy od pierwszej, tem mniej są one dla niniejszego wynalazku odpowiednie. Przy użyciu roztworów rozcieńczonych znajduje również zastosowanie przesłona w celu zabezpieczenia rozpuszczonego sodu od zetknięcia się z rtęcią.

Roztwory drugiej grupy (w których metal oddziela się prawie całkowicie w postaci roztworu w amonjaku) stanowią bardzo odpowiednie substancje elektrolityczne. Roztwory metalu utrzymują się na powierzchni roztworów soli i wobec tego nie mogą stykać się z amalgamatem anody. Ponieważ zachowują one stan płynny, można je z łatwością usuwać z komory elektrolitycznej, a oddzielenie metalu jest bardzo ułatwione przez odparowanie amonjaku.

Zagęszczenie, przy którym powstają dwie warstwy płynne, zależy od temperatury. Ponieważ przy słabych zagęszczeniach roztwory posiadają silne zabarwienie, dla ustalenia stanu rzeczy trzeba się posłużyć oceną próbek, zaczerpniętych z różnych poziomów zbiornika. Tak, np., przy temperaturze około -26°C i przy stosowaniu cyjanku sodu granice, w obrębie których powstają dwie odrębne warstwy płynu, leżą pomiędzy zawartością

3% a 44% cyjanku sodu na 100 części roztworu. Przy wytwarzaniu sodu przez elektrolizowanie takich roztworów zapomocą anody, zawierającej amalgamat sodu, najlepsze wyniki osiągnąć można, stosując od 28%—41% cyjanku sodu. Przy zawartości mniejszej, niż 17% stosować należy przesłone, aby zapobiec stykaniu się sodu z amalgamatem. Otrzymywany sól zawiera zwykle pewną ilość cyjanku, szczególnie przy słabszych roztczynach cyjanku.

Powyżej 41% zmiany zawartości amonjaku spowodować mogą wydzielanie się sodu w stanie stałym.

Roztwory trzeciej grupy mogą również znaleźć pewne zastosowania, chociaż wydzielanie się metalu w stałej formie, skłonność do krystalizacji i trudności, związane z usuwaniem stałego sodu ze zbiornika, który ze względu na lotną zawartość musi być dokładnie uszczelniony, przedstawia pewne niedogodności, z którymi nie potrzeba się liczyć przy wydzielaniu metalu w stanie płynnym.

Ilość soli sodu lub innych metali alkalicznych, które dają odpowiednie roztwory elektrolityczne, jest ograniczona. Większość z nich jest albo zupełnie nierozpuszczalna albo rozpuszcza się tak nieznacznie w amonjaku, że otrzymać można jedynie roztwory pierwszej grupy.

Inne dostatecznie rozpuszczalne sole nie mogą być stosowane, ponieważ nie zachowują się obojętnie, czyli wchodzą w reakcję z sodem i z innymi metalami alkalicznymi, jak, np., azotany i tiocjanaty.

Cyjanek i jodek sodu posiadają dostateczną rozpuszczalność, by można było wytworzyć roztwory drugiej i trzeciej grupy. Nie dają one reakcji z sodem w obecności płynnego amonjaku, a roztwory ich dobrze przewodzą prąd elektryczny. Należy jednak dać pierwszeństwo cyjankowi, ponieważ przy stosowaniu jodku zachodzi możliwość powstawania gazów wybuchowych.

Zagęszczenie amalgamatu metalu alka-

licznego może być dowolne. Najlepsze wyniki dają jednak silnie rozcieńczone, płynne amalgamaty, które dają się wytwarzać z łatwością. Prąd na anodzie musi być zastosowany do zawartości metalu w amalgamacie i do szybkości jego ruchu. Jeżeli stosuje się zbyt silny prąd, rtęć rozpuszcza się jednocześnie z metalem alkalicznym i wydajność metalu ulega zmniejszeniu. Na podstawie przeprowadzonych z amalgamatem sodu doświadczeń stwierdzić można, że prąd anodowy od 3—4 A na centymetr kwadratowy i na każdy % sodu przy pozostającym w bezruchu amalgamacie nie następuje trudności. Stosować jednak można znacznie silniejsze prądy, o ile amalgamat jest mieszany albo płynie w postaci cienkiej warstwy. Przy przekroczeniu pewnych granic następuje rozpuszczanie się rtęci podczas przerw w wytwarzaniu sodu. Siła prądu na katodzie może być w stosunku do prądu, stosowanego w metodzie soli stopionych, bardzo nieznaczna.

Katoda może być wykonana z kutego żelaza lub z miękkiej stali, stosować jednak można wiele innych przewodników prądu, obojętnych na zawarte w komorze elektrolitycznej substancje. Stosować, np., można metal Monel'a. Żelazo lane, platyna i rtęć, są z wielu powodów nieodpowiednie. Należy unikać metali, które przyspieszają normalnie bardzo powolną reakcję, jaka zachodzi pomiędzy metalami alkalicznymi, a amonjakiem przy powstawaniu amidów. Metale, jak ołów i inne, które tworzą stopy z metalem alkalicznym, również nie mogą znaleźć zastosowania, gdyż należałoby je w następstwie wydelać zapomocą wyparowywania. Katoda powinna pozostawać nienaruszona. Stosować można sam sól, o ile wytwarzamy sól w stanie stałym.

Części zbiornika, stykające się z roztworami metalu alkalicznego powinny być wykonane z materiałów, które nie będą działały katalitycznie podczas reakcji, przy której powstają amidy. Jeżeli roztwór metalu

alkalicznego w amoniaku, zawierającym w roztworze pewną sól, styka się ze stalą, nastąpi taka katalizacja reakcji, że amidy wydzielają się niemal całkowicie.

Dalszy opis zawiera szereg przykładów wykonania, przy czym stosowne aparaty przedstawione są na załączonych rysunkach. Przykłady te nie ograniczają jednak zakresu działania wynalazku.

Przykład I. Potas. Roztwór jodku potasu w płynnym bezwodnym amoniaku, zawierający przynajmniej 0,6 g (lepiej 0,7 g) jodku potasu na centymetr kwadratowy roztworu, poddany zostaje elektrolizie przy pomocy katody miedzianej i anody, składającej się z amalgamatu potasu (0,05%). Roztwór znajduje się przy temperaturze wrzenia lub nieco niższej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Następuje wydzielanie się potasu z amalgamatu, który tworzy na katodzie posiadający zabarwienie brązowe roztwór potasu w amoniaku. Ten płyn o barwie brązowej podnosi się z katody na powierzchnię jodku i zbiera się tam, a więc może być bez trudności usuwany w procesie ciągłym, nie zawierając przytem domieszki jodku. Do tego celu służyć może separator, utrzymywany przy temperaturze niższej od temperatury wrzenia roztworu.

Rozcieńczony amalgamat zostaje odprowadzony i zastąpiony przez dawkę świeżego amalgamatu. Przy rozcieńczeniu do 0,01% potasu w amalgamacie siła prądu na anodzie wynosić powinna 0,03 A na centymetr kwadratowy. Roztwór potasu może być odprowadzany pod ciśnieniem atmosferycznym, co zmniejsza straty reakcji pomiędzy amoniakiem, a amidem potasu. Metal posiada do pewnego stopnia postać gąbczastą. Następnie odbywa się topienie metalu przy możliwie najniższej temperaturze i odlanie do odpowiednich form.

Część komory elektrolitycznej, w której zbiera się roztwór potasu i sam separator powinny być wykonane lub pokryte materiałem, który nie przyspiesza reakcji pomię-

dzy amoniakiem a potasem. Do tego celu nadaje się ebonit, szkło, żelazo lub miedź emalowana.

Przy stosowaniu jeszcze więcej rozcieńczonych roztworów jodku nie otrzymuje się potasu w stanie czystym, a tylko amid potasu.

Jak widać z fig. 1, elektrolit zbiera się w naczyniu z łanego żelaza 1, wyłożonym w górnej części ebonitem 2. Prąd doprowadza się w punkcie 3. Amalgamat tworzy anodę, a dziurkowana płyta 4 stanowi katodę, pokrytą izolacją przy 5. Amalgamat dopływa w punkcie 6 i wycieka w punkcie 7. Płynny bezwodny amoniak dopływa z zaworu 9 do zbiornika 8. Gaz amoniakalny przechodzi do rury 10 i odprowadza się nazewnątrz w punkcie 16. Górna warstwa płynu, składająca się z roztworu potasu, zbiera się w naczyniu 11 i przelewa się do zbiornika 12, skąd zostaje odprowadzana przez rurę 14, naczynie 15 i zawór 17. Roztwór jodku, stanowiący domieszkę w roztworze potasu, powraca przez rurę 13. Aparat może, w razie potrzeby, pracować pod pewnem ciśnieniem. Komory chłodzące (potrzebne wyłącznie dla zbiornika 12) nie są przedstawione na rysunku.

Przykład II. Sód w stanie stałym. Roztwór 90—100 g cyjanku sodu w 100 g płynnego amoniaku poddany zostaje elektrolizie pod ciśnieniem atmosferycznym i przy temperaturze, leżącej pomiędzy temperaturą wrzenia i krzepnięcia (mniej więcej pomiędzy -20° i -34°C) przy pomocy katody z miękkiej stali i anody, składającej się z amalgamatu sodu (0,05%). Sód wydziela się pod postacią stałej krystalicznej, gąbczastej masy i może być w dowolny sposób zbierany w komorze. Do tego celu służyć np. może nóż albo tłok. W każdym razie odbywa się to bez dostępu powietrza i wilgoci, poczem następuje prasowanie w celu wytlóczenia zawartego w masie elektrolitu i połączenia pojedynczych kryształów w zwartą całość. Następnie metal wytłacza się z

komory przez odpowiedni otwór, stale zamknięty korkiem z twardego sodu. Siła prądu posiada w takich warunkach jedynie teoretyczne znaczenie.

Proces odbywać się może w aparacie, przedstawionym na fig. 2 załączonego rysunku, na której widać kocioł 20 (chłodzony niewskazaną na rysunku otuliną) oraz katodowy bęben 21, posiadający powolny ruch obrotowy. Amalgamat oznaczony jest przez 22. Dalej uwidoczniło blok 24, posiadający ruchy zwrotne, nóż 25 i sól 26 w stanie stałym, wytłaczany przez otwór 27.

Przykład III. Roztwór 50 części cyjanku sodu w 100 częściach płynnego bezwodnego amoniaku poddaje się elektrolizie pod ciśnieniem atmosferycznym i przy temperaturach, leżących pomiędzy punktem krzepnięcia, a punktem wrzenia (-31° — -28°C) przy zastosowaniu, jako anody, amalgamatu sodu i jako katody metalu, który nie posiada własności katalitycznych wobec reakcji, zachodzącej pomiędzy sodem, a amoniakiem i który przy danych warunkach nie ulega żadnym zmianom. W tym celu może być zużytkowana, np. miękka stal o małej zawartości węgla. Siła prądu na anodzie wynosi 0,6 A na centymetr kwadratowy. Wyczerpanie amalgamatu prowadzi się do 0,002% sodu przy szybkości ruchu amalgamatu, wynoszącej 200 cm na minutę. Większa szybkość ruchu pozwala stosować silniejsze prądy albo większe krańcowe rozcieńczenia i odwrotnie. Siła prądu gra przeważnie teoretyczną rolę. Sól zbiera się w postaci zabarwionego na brązowo amoniakalnego roztworu, pozbawionego prawie zupełnie domieszki cyjanku, który pływa po powierzchni płynu. Masa elektrolitu pozostaje bezbarwna. Brązowy płyn ścieka bez domieszki cyjanku do chłodzonego w odpowiedni sposób separatora. Wyczerpany w komorze amoniak zostaje zastąpiony przez nową dawkę. W celu oddzielenia metalu następuje odparowanie masy pod ciśnieniem atmosferycznym i bez dostępu wilgoci. Wy-

dzielający się przytem amoniak zbiera się jednym ze znanych i stosowanych sposobów. Otrzymany sól posiada postać dość zwartej gąbki i w tym stanie łatwo się może utleniać. Stapianie odbywać się przeto powinno przy możliwie niskiej temperaturze w atmosferze amoniaku, aż do wylania go do odpowiednich form.

Odparowanie może być również prowadzone pod pewnem ciśnieniem.

Części komory elektrolitycznej, stykająca się z roztworem sodu, wykonane są z materiałów, które nie wywierają katalitycznego działania na reakcje pomiędzy sodem, a amoniakiem.

Przykład IV. Roztwór 60 g cyjanku sodu w 100 g płynnego bezwodnego amoniaku poddaje się elektrolizie w komorze zdolnej do wytrzymania pewnego wewnętrznego ciśnienia przy temperaturze od 17° — 30°C . W tym wypadku wszystkie części aparatu, stykające się z roztworami sodu, powinny być wykonane z materiałów, które nie wywierają katalitycznego działania na reakcję, zachodzącą pomiędzy sodem a amoniakiem, która przy wyższych temperaturach odbywa się znacznie energiczniej. Szkło, ogniotrwała emalia, ebonit, miedź i metal Monel'a stanowią odpowiednie do tego celu materiały. Katoda składa się z miedzi lub z metalu Monel'a, anoda — z amalgamatu sodu, wytłaczanego do komory albo wpływającego do niej pod odpowiednim ciśnieniem hydrostatycznym. Odpływ amalgamatu może być zabezpieczony w podobny sposób. Sól zbiera się w postaci brązowego roztworu amoniakalnego i nie zawiera w zasadzie domieszki cyjanku, płynąc przytem po powierzchni masy elektrolitu. Sól posiada bardzo nieznaczną rozpuszczalność w roztworze cyjanku, który posiada przeto niebieskie zabarwienie. Nieznaczne zabarwienie tego roztworu nie wpływa na wyniki procesu.

Amoniakalny roztwór sodu spływa bez przerwy, w miarę powstawania, do separa-

tora i do wyparki, gdzie następuje odparowanie amoniaku i ponowne jego skroplenie, do czego służy chłodzony wodą skraplacz. Ze skraplacza amoniak powraca do komory i uzupełnia zawartość amoniaku w masie elektrolitu, uszczuploną przez wytwarzanie amoniakalnego roztworu sodu. Po nagromadzeniu większej ilości sodu w wyparce zatrzymuje się dopływ roztworu, igrzewa metal aż do stopienia i wylewa go do odpowiednich form.

Ponieważ na katodzie powstaje wydzielanie się amoniaku, co wpływa na zagęszczenie roztworu cyjanowego, należy stosować mieszanin, które rozdzielają w masie elektrolitu zwracany do komory amoniak. W tym celu najlepiej utrzymać w komorze takkie ciśnienie, by masa znajdowała się w stanie wrzenia. Można jednak stosować syfony obiegowe.

Stosować można inne zagęszczenie cyjanu sodu. 15 g cyjanu sodu na 100 części płynnego bezwodnego amoniaku może być poddane elektrolizie z amalgamatem, znajdującym się w ruchu lub spływającym w postaci cienkiej warstwy z taką szybkością, że zawarty w nim sól zostaje prawie wyczerpany całkowicie. Przy ciśnieniu atmosferycznym stosować można temperaturę w granicach od -40° do $-31,5^{\circ}\text{C}$. Przy takim zagęszczeniu siła prądu jest niska. Można ją podnieść, stosując przesłone przed elektrodą, w celu zabezpieczenia rozpuszczonego sodu od stykania się z amalgamatem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób traktowania amalgamatów metali alkalicznych dla otrzymania metali alkalicznych (przedewszystkiem sodu), znamienny tem, że w komorze elektrolitycznej anodę stanowi amalgamat, a masę elektrolitu—obojętna sól, rozpuszczona w obojętnym rozpuszczalniku przy temperaturze, leżącej znacznie niżej od 100°C , przy czem

katoda nie powinna ulegać żadnym zmianom.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że jako rozpuszczalnik stosuje się płynny amoniak bezwodny.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że jako obojętną sól stosuje się cyjanek alkalicznego metalu.

4. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tem, że wykonywany jest w połączeniu ze sposobem do wytwarzania amalgamatu przez elektrolizę wodnego roztworu soli metalu alkalicznego przy pomocy katody rtęciowej.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że metal alkaliczny powstaje w postaci roztworu, który nie miesza się z roztworem obojętnej soli, co pozwala oddzielić roztwór metalu odprowadzić go i wydzielić metal za pomocą odparowania amoniaku.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienny tem, że roztwór metalu nie zawiera domieszek obojętnej soli.

7. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tem, że metal wydziela się w postaci stałej na katodzie.

8. Przyrząd, zastosowany do sposobu według zastrz. 5, znamienny tem, że składa się z komory elektrolitycznej do przechowywania płynnego bezwodnego amoniaku, z urządzenia, z niekatalitycznymi ściankami, powodującego przepływanie przez komorę amalgamatu stanowiącego anodę, oraz z urządzenia do oddzielania roztworu metalu od roztworu soli.

9. Przyrząd zastosowany do sposobu według zastrz. 7, znamienny tem, że składa się z komory elektrolitycznej, zawierającej płynny bezwodny amoniak z urządzeniem do przepływu amalgamatu z niekatalitycznymi ściankami i z urządzenia do zdejmowania metalu, w stanie stałym, z katody komory elektrolitycznej.

Thomas E. W. a n.
Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.

