

24 stycznia 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



CO19, 123/06

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 4530.

Kl. ~~12138~~

12 n 31/00

Pierre Pipereaut
(Paryż, Francja),
André Helbronner
(Paryż, Francja)
i Société Anonyme Compagnie Générale des Produits
Chimiques de Louvres
(Louvres, Francja).

Sposób otrzymywania połączeń tytanowych i cynkowych.

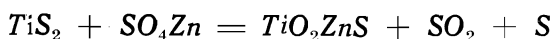
Zgłoszono 22 listopada 1923 r.

Udzielono 24 marca 1926 r.

Pierwszeństwo: 25 listopada 1922 r. (Francja).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania czystego kwasu tytanowego, połączenia kwasu tytanowego i siarczku cynkowego, kwasu tytanowego i tlenku cynkowego, kwasu tytanowego, siarczku cynkowego i siarczku borowego.

Postępowanie polega na tem, że w zamkniętym piecu kalcynuje się jednostajnie mieszaniną siarczku tytanowego i siarczku cynkowego:



Po wyjściu z pieca otrzymuje się zu-

pełnie białe połączenie, które zawiera około 45% TiO_2 i 55% ZnS , i może być wprost używane w malarstwie. Jak widać z powyższego równania, otrzymuje się w podanych warunkach nadmiar jednej cząsteczki siarki i dlatego jest rzeczą korzystną używać odpowiedniej ilości siarczku cynkowego, t. j. $\text{SO}_4\text{Zn} + \frac{1}{2} \text{SO}_4\text{Zn}$. Wówczas otrzymuje się biały produkt, który zawiera 36% TiO_2 i 64% ZnS .

Jeżeli ogrzewać przy dostępie powietrza, zamiast w zamkniętym piecu, otrzymuje się białe ciało złożone z ZnO TiO_2 ,

odpowiadające powyższym nieco zmienionym stosunkom, ponieważ tlen wstępuje w miejsce siarki. Tworzenie się ZnO w tych warunkach przebiega łatwo, a mianowicie w temperaturze leżącej poniżej temperatury kalcynowania czystego siarczanu cynkowego i nie pozostawiając nierozłożonego siarczanu. W ten sposób otrzymuje się białe związki, jak TiO_2 , ZnO lub $TiO_2 \cdot 1,50 ZnO$, które zawierają 50 i 50% względnie 40 i 60% kwasu tytanowego i tlenku cynkowego.

Z drugiej zaś strony ze sproszkowanej, jednostajnej mieszaniny $TiS_2 + 3 SO_4 Zn + BaS$ wytwarza się przez kalcynowanie białe połączenie, które zawiera

18% TiO_2
46% $Zn S$ i
36% $Ba SO_4$

Wreszcie na spodzie prażonego, podobnie jak ruda siarkowa, tytanu otrzymuje się czysty kwas tytanowy. Prażenie może być spowodowane samospalaniem, przyczem wywiązane ciepło użyte być może do wstępnego traktowania rudy tytanowej. W ten sposób otrzymywany kwas tytanowy jest pod względem struktury zasadniczo różny od kwasu tytanowego, otrzymywanego na drodze mokrej i przewyższa go znacznie. Należy zresztą zaznaczyć, że otrzymywanie kwasu tytanowego odbywa się całkowicie na drodze suchej.

Przykład postępowania jest następujący:

Ilmenit $FeO TiO_2$ zmieszany z węglem i kwasem siarkowym lub pirytem kalcynuje się w zamkniętym naczyniu.

Otrzymane połączenie, składające się z różnych tlenków tytanowych i siarczków żelaza, zadaje się rozcieńczonym kwasem siarkowym, wskutek czego wywiązuje się siarkowódór i tworzy się siarczan żelazowy, podczas gdy tytan pozostaje nierozpuszczony.

Tlenki tytanowe, po przemyciu i zmieszaniu z węglem, poddaje się w temperaturze ciemno - czerwonego żaru działaniu chloru, przyczem powstały chlorek tytanowy utrzymany w niskiej temperaturze w postaci pary, przeprowadza się przez szereg pustych rur ogrzanych mniej więcej do $400^\circ C$, podczas gdy równocześnie wprowadza się do wspomnianych rur suchy siarkowódór, otrzymany z ilmenitu po traktowaniu, rozcieńczonym kwasem siarkowym. Oba przebiegi można, dla uniknięcia strat siarkowodoru, rozdzielić przez kondensowanie utworzonego chlorku tytanowego w aparacie ogrzanym do mniej więcej $100^\circ C$, do którego później wpuszcza się siarkowódór.

Siarczek tytanu tworzy się we wnętrzu i w otworze wyjściowym rur, tam gdzie wchodzi pary $H_2 S$ i $Ti Cl_4$. W celu ułatwienia postępowania nadaje się rurom niezbyt dużą długość, a tuż za nimi umieszcza się komorę do osadzania się siarczku tytanowego. Tworzący się w reakcji kwas solny, łatwo można odzyskać w postaci chloru.

Otrzymany siarczek tytanowy praży się albo sam albo w stanie zmieszanym, jak wyżej opisano, i otrzymuje czysty kwas tytanowy TiO_2 względnie następujące połączenia:

$TiO_2 Zn S - TiO_2 ZnO - TiO_2 Zn S, Ba SO_4$

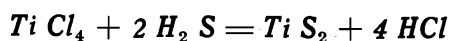
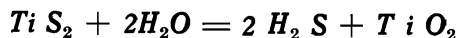
Całe postępowanie można wykonać w jednym jedynym czteropiętrowym piecu: w dolnej jego części praży się siarczek tytanowy, na następnym piętrze praży się mieszaniną rudy, kwasu siarkowego i węgla w zamkniętym naczyniu, na wyższym piętrze działa się chlorem, a najwyższym wreszcie piętrze rozkłada się czterochlorek tytanowy siarkowodorek, na pojedynczych piętrach utrzymuje się temperaturę w wysokości odpowiedniej dla każdej reakcji.

Zamiast czterochlorku tytanowego można również użyć czterofluorku tytanowego.

Ten ostatni jest przystępniejszy dla operacji, wrze przy 284°C i tworzy kwas fluorowodorowy, dający się łatwo odzyskać i który zawsze powraca do obiegu. Również może być użyty brom, przyczem czterobromek tytanowy wchodzi z łatwością w reakcję z $H_2 S$. Bromek tytanowy łatwo daje się otrzymać z kwasu tytanowego, wytworzonego z $FeO TiO_2$ przez prażenie z węglem i kwasem siarkowym. Wrze on przy 230°C, może jednak pozostać płynnym przy 100°C; jego prężność pary jest mniejsza aniżeli prężność pary chlorku tytanowego. Prócz tego łatwiej jest brom odzyskać.

Zależnie od warunków miejscowych można do przeróbki stosować mieszaniny związków fluoru i chloru lub bromu i chloru, w których pierwiastki cząsteczkowo wstępują jeden zamiast drugiego np. chlorobromek tytanowy $Ti Br Cl_3$, wydziela pod wpływem $H_2 S$ chlorowódór i bromowódór i mający być wytworzony siarczek tytanowy.

Jeżeli ma się otrzymać równocześnie czysty kwas tytanowy i inne opisane połączenia, to działa się parą wodną na siarczek tytanowy, a po usunięciu nadmiaru wody, działa się na $TiCl_4$ siarkowodorem:



Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania połączeń tytanowych i cynkowych o dokładnym skła-

dzie cząsteczkowym podług następujących wzorów: $TiO_2 Zn S$, $TiO_2 Zn O$ i $2 Ti O_2 4 Zn S$, $Ba S O_4$, znamieny tem, że związki tytanowe, jak ilmenit w stanie drobno zmielonym i zmieszanym ze stężonym kwasem solnym oraz z nadmiarem węgla praży się w zamkniętych piecach do czerwoności, aby w ten sposób zamienić żelazo na siarczek żelaza, poczem dodaje się do tej mieszaniny kwasu siarkowego 20° Bé, wskutek czego zamienia się nierozpuszczalny siarczek żelaza, przy tworzeniu się $H_2 S$, na rozpuszczalny siarczan żelazowy, przyczem otrzymane tlenki tytanowe są nierozpuszczalne.

2. Sposób otrzymywania połączeń tytanowych i cynkowych według zastrz. 1, znamieny tem, że nierozpuszczalne tlenki tytanowe zamienia się w znany sposób na chlorki tytanowe ($Ti Cl_4$ i t. d.), a następnie na siarczek tytanowy, który po dodaniu suchego siarczanu cynkowego (lub t. p. połączeń cynku z tlenem) w stosunku cząsteczkowym, ogrzewa się w zamkniętym piecu do czerwoności (ewentualnie przy dodaniu $Ba S$), przyczem wkońcu, przez doprowadzenie powietrza, uzyskuje się $Ti O_2 ZnS$, $TiO_2 ZnO$ lub $TiO_2 ZnS, Ba SO_4$.

Pierre Pipereaut.

André Helbronner.

Société Anonyme Compagnie
Générale des Produits Chimiques de Louvres.

Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.