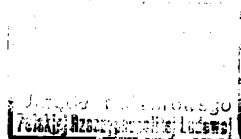


Warszawa, 25 czerwca 1934 r.

URZĄD PATENTOWY

C09c 1/34



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 19971.

Kl. 22 f, ~~2~~ 1/34

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania żółcieni chromowej, odpornej na działanie światła.

Zgłoszono 29 listopada 1932 r.

Udzielono 11 kwietnia 1934 r.

Znane żółcienie chromowe składające się z kryształów mieszanych złożonych z chromianu ołowiu i siarczanu ołowiu nie są odporne na działanie światła; krótkie działanie światła słonecznego wystarczy już, aby spowodować wyraźne szernienie. Obecnie stwierdzono, iż można otrzymać barwniki z chromianu ołowiu nadzwyczaj trwałe na światło, ogrzewając produkty wykryształizowane w układzie romboidalnym, otrzymane przez zwykłe strącenie, w postaci wodnej zawiesiny w temperaturach leżących powyżej temperatury, w której kryształy romboidalne przechodzą w kryształy jednoskośne, tak długo, aż przejście w tę odmianę będzie praktycznie zupełne. Istotnie stwierdzono, iż chromian ołowiu i siar-

czan ołowiu tworzą szereg izodwumorficznych mieszanin krystalicznych. Przez zwykłe wytrącenie kryształów mieszanych otrzymuje się wprawdzie produkt krystalizujący w układzie romboidalnym, który można przemienić w odmianę jednoskośną. Ostatnia odmiana posiada znacznie większą trwałość wobec światła, niż produkt krystalizujący w układzie romboidalnym. Temperatura przemiany zależy od składu mieszaniny kryształów. Szybkość przemiany wzrasta w miarę podwyższania temperatury oraz rozproszenia osadu i w miarę obniżania wartości *pH*. W nieobecności wody szybkość ta równa się prawie zeru. Sposób przeprowadza się następująco.

Strąca się znany sposób mieszane

kryształy wychodzące z chromianu ołowiu i siarczanu ołowiu w temperaturach możliwie niskich. Temperatura może być w tym przypadku nawet wyższa od temperatury przemiany, ponieważ w każdym razie tworzą się wprawdzie mieszane kryształy układu rombowego. Gdy strącanie jest ukończone, ogrzewa się osad w zawiesinie wodnej powyżej temperatury przemiany i utrzymuje powyższą temperaturę tak długo, aż wszystkie kryształy mieszane przejdą ilościowo w odmianę jednoskośną. Przemianę śledzi się z łatwością przy pomocy mikroskopu, ponieważ kryształy mieszane rombowe tworzą ziarna, podczas gdy kryształy jednoskośne tworzą długie igły; z tego powodu zajmuje osad kryształów jednoskośnych znaczną objętość, która może 20 do 30-krotnie przekraczać objętość, zajmowaną przez osad kryształów rombowych. Wytrącanie uważać należy za ukończone, gdy pod mikroskopem nie są widoczne kryształy rombowe; zależnie od warunków potrzeba do procesu przemiany 2 — 10 godzin. W pewnych przypadkach korzystnie jest przeprowadzić przemianę w obecności podłoża, np. wodorotlenku glinu, wodorotlenku baru i tak dalej, ponieważ w ten sposób tworzy się mieszanina dokładna podłoża z pigmentem. Poniżej przytoczona tablica podaje temperatury przejścia, odpowiadające mieszaninom kryształów o różnym składzie. Kryształy mieszane są stałe w układzie rombowym poniżej tych temperatur; w układzie jednoskośnym są one trwałe powyżej tych temperatur.

Siarczan ołowiu w % (gramocząsteczki)	temperatura przemiany
20%	3°C
40%	10°C
55%	21°C
70%	39°C
80%	70°C.

Powłoki malowane żółcienią chromową, otrzymaną sposobem według niniejszego

wynalazku, nie wykazują czernienia nawet po kilkotygodniowym wystawieniu na światło słoneczne. Ponadto dają produkty tę dalszą korzyść, iż nie ulegają one żadnej zmianie przy suszeniu, podczas gdy produkty według dotychczasowego sposobu przybierają w takim przypadku niepożądany odcień i twardnieją w sposób niepożądany.

Stwierdzono również, iż można z korzyścią nadać trwałość na światło odmianie jednoskośnej żółcieni chromowej, w której część ołowiu jest zastąpiona izomorficznym barem, strontem lub wapniem lub kilkoma z wymienionych pierwiastków. Poza tem oprócz trwałości na światło, o ile dodatek metali ziem alkalicznych leży w wąskich granicach, uzyskuje się również polepszenie intensywności barwy. Oprócz tego posiadają otrzymane barwniki piękne i czyste odcienie, jakich nie posiadają zwykłe barwniki, otrzymywane z chromianu ołowiu względnie ich mieszaniny z siarczanem baru.

Przemianę można również przeprowadzić w obecności podłoża, np. wodorotlenku glinowego lub barytu. Tak samo można podstawić część chromianu izomorficznym siarczanem.

Ponadto stwierdzono, iż korzystnie jest przeprowadzić przemianę składników wyjściowych w roztworach o takim stężeniu jonów wodorowych, przy którym osad kryształiczny po przejściu w odmianę jednoskośną osiąga największą albo prawie największą swą objętość. Okazało się mianowicie, iż otrzymuje się barwniki tem trwalsze na światło i o tem intensywniejszej barwie, im większa jest objętość wytworzonego osadu, a z drugiej strony wielkość tej objętości jest zależna od stężenia jonów wodorowych, przy którym odbywa się strącanie barwników. Najkorzystniejsze stężenie jonów wodorowych dla największej objętości osadu należy oznaczyć dla każdego poszczególnego przykładu szeregiem prób. W

każdym razie jest to stężenie zależne od stosunku ilościowego materiałów wyjściowych użytych do wyrobu barwników. Tak np., dla żółcieni chromowej, zawierającej 55% (mol.) chromianu ołowiu i 45% (mol.) siarczanu ołowiu, przy stosowaniu dwuchromianu i kwasu siarkowego, jako środka strącającego, do wytrącenia 1 cząsteczki gramowej barwnika w 50 litrach wody należy użyć około 0,40 — 0,45 cząsteczek gramowych kwasu. Korzystnie jest stosować roztwór soli ołowiu w stężeniu o takiej wartości *pH*, jak środek stosowany do strącania, i prowadzić następnie przemianę przy stałe zachowanej jednakowej wartości dla *pH*. W ten sposób otrzymuje się całkiem jednolity produkt; ponadto wysokość stężenia jonów wodorowych, określona doświadczalnie na małą skalę, daje się bez trudności zastosować do wykonywania sposobu na dużą skalę.

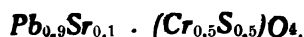
Przykład I. W temperaturze około 15°C zadaje się roztwór 33,8 kg azotanu ołowiu w 500 litrach wody roztworem, zawierającym 2,9 kg dwuchromianu potasu, 3,9 kg chromianu potasu i 8,7 kg siarczanu potasu w 500 litrach wody. Po opadnięciu osadu dekantuje się ług macierzysty nad osadem i uzupełnia 2000 litrów ciepłej wody. Całość zagrzewa się do około 60°C i utrzymuje tę temperaturę przez 2 godziny, mieszając. Po tym czasie następuje całkowita przemiana produktu, wytrąconego w postaci ziarnistej, w długie kryształy podobne do igieł. Następnie sący się i otrzymuje po wysuszeniu żółcień chromową z odcieniem zielonym, nadzwyczaj odporną na działanie światła.

Zamiast ogrzewać w ciągu 2 godzin do 60°C można również przeprowadzić przemianę przy 25°C; trwa to jednakowoż około 10 godzin.

Przykład II. W temperaturze zwykłej zadaje się roztwór, zawierający 33,8 kg azotanu ołowiu w 500 litrach wody, roztworem zawierającym w 500 litrach wody

15,5 kg chromianu potasu i 3,5 kg siarczanu potasu. Gdy strącanie jest ukończone, podnosi się przez wprowadzenie pary temperaturę ługu macierzystego i osadu do około 50°C i utrzymuje w tej temperaturze, aż pod mikroskopem stwierdzi się całkowitą przemianę kryształów ziarnistych w odmianę jednoskośną w postaci igieł. Przemiana ta trwa 4 — 5 godzin. Po sączeniu, przemyciu i wysuszeniu osadu otrzymuje się żółcień chromową z odcieniem czerwonym o nadzwyczajnej trwałości na świetle.

Przykład III. Żółcień o składzie



Roztwór, zawierający w 2000 częściach wody 120 części wagowych azotanu ołowiu i 10,8 części wagowych krystalicznego chlorku strontu, zadaje się stopniowo w ciągu pół godziny roztworem, zawierającym w 2000 częściach wody 38,8 części wagowych chromianu potasu i 28,8 części wagowych siarczanu sodu. Następnie ogrzewa się mieszaninę do 30 — 50°C, wprowadzając parę i utrzymując powyższą temperaturę aż do zupełnej przemiany kryształów w odmianę jednoskośną, co z łatwością można sprawdzić przy pomocy mikroskopu. Następnie powstały osad przemycywa się i suszy znanym sposobem.

Przykład IV. Żółcień o składzie



47 części wagowych azotanu ołowiu i 16,5 części chlorku strontu rozpuszcza się w 1500 częściach wody i, mieszając, zadaje się roztworem, zawierającym 38 części wagowych chromianu potasu w 1000 częściach wody. Przez ogrzanie do 50°C osiąga się przemianę kryształów w odmianę jednoskośną.

Przykład V. Żółcień o składzie



Do roztworu zawierającego 27 części wagowych azotanu ołowiu i 5 części wago-

wych chlorku baru ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) w 1500 częściach wody dodaje się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny roztwór, zawierający w 1000 częściach wody 11,65 części wagowych chromianu potasu i 5,8 części wagowych siarczanu sodu (98%). Następnie podgrzewa się mieszaninę do 60°C, przez wprowadzenie pary, i utrzymuje powyższą temperaturę aż do zupełnej przemiany osadu na kryształki należące do układu jednoskośnego.

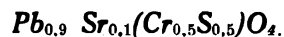
Przykład VI. Do roztworu zawierającego w 30 litrach wody 338 g azotanu ołowiu lub 226 g chlorku ołowiu dodaje się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny, dobrze mieszając, roztwór zawierający 107 g jednochromianu potasu oraz 20 g kwasu siarkowego stężonego i 35 g siarczanu sodu (98%) w 20 litrach wody. Mieszaninę ogrzewa się następnie do temperatury 50°C, wprowadzając parę, i utrzymuje powyższą temperaturę podczas 1 godziny, dobrze mieszając. Następnie przemywa się i suszy osad, który osadza się tylko w ilości 20%. Otrzymuje się głęboką żółć z odcieniem zielonym, odporną na światło, zawierającą 55% chromianu ołowiu na 45% siarczanu ołowiu.

Przykład VII. 30 litrów 0,015-normalnego kwasu solnego, zawierającego 675 g azotanu ołowiu, zadaje się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny 20 litrami 0,015-normalnego kwasu siarkowego, zawierającego 175,8 g chromianu potasu i 137 g siarczanu sodu (98%), poczem ogrzewa się mieszaninę do 50°C za pomocą pary i w dalszym ciągu miesza w ciągu 1 godziny przy tej temperaturze. Następnie mieszaninę dopełnia się do 100 litrów wodą, przyczem wytworzony osad zajmuje 95 litrów objętości. Po przesączeniu i wysuszeniu otrzymuje się żółć chromową z odcieniem zielonym, odznaczającą się intensywnością barwy i nadzwyczajną trwałością na światło. Barwnik ten składa się z 45% chromianu ołowiu i 55% siarczanu ołowiu.

Przykład VIII. Roztwór 338 g azota-

nu ołowiu w 15 litrach 0,02 normalnego kwasu solnego zadaje się w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny roztworem, zawierającym 146 g chromianu potasu i 36 g siarczanu sodu (98%) w 10 litrach 0,02 normalnego kwasu solnego. Następnie ogrzewa się mieszaninę parą do temperatury około 40°C i miesza w dalszym ciągu przy tej temperaturze podczas $1\frac{1}{2}$ godziny. Po dopełnieniu mieszaniny reakcyjnej do 50 litrów wodą wytworzony osad zajmuje 45 litrów objętości, podczas gdy objętość osadu powstałego w roztworze 0,04-normalnego kwasu wynosi tylko 20 litrów, a w roztworze 0,06 normalnym tylko 2,5 litra. Po odsączeniu i wysuszeniu przy 100°C otrzymuje się czysty żółty produkt, bardzo trwały na światło i o dużej intensywności barwy. Otrzymany barwnik składa się z 75% chromianu ołowiu i 25% siarczanu ołowiu.

Przykład IX. Roztwór, zawierający 1200 g azotanu ołowiu i 108 g chlorku strontu ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$) w 20 litrach 0,015 normalnego kwasu solnego, dodaje się w ciągu pół godziny do roztworu, zawierającego w 20 litrach 0,015-normalnego kwasu solnego 388 g chromianu potasu i 268 g siarczanu sodu (98%). Następnie mieszaninę tę miesza się jeszcze przez $\frac{1}{2}$ — 1 godziny w zwykłej temperaturze i dopełnia wodą do 50 litrów. Powstały osad sący się i suszy. Otrzymany barwnik przedstawia żółć chromową o bardzo intensywniej barwie, bardzo trwałą na działanie światła i o bardzo czystym odcieniu. Skład barwnika:



Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania żółci chromowej, odpornej na działanie światła, z kryształów mieszanych chromianu ołowiu i siarczanu ołowiu, znamienny tem, że produkt wykrystalizowany w układzie rombowym ogrzewa się w postaci wodnej zawiesiny do temperatur, leżących powyżej tem-

peratury, przy której kryształy rombowe przechodzą w odmianę jednoskośną, aż do całkowitej przemiany tych kryształów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że przemianę tę przeprowadza się w obecności podłoża lub nośnika.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-mienny tem, że część ołowiu zastępuje się izomorficznie krystalizującym barem, strontem lub wapniem, względnie część chromianu izomorficznym siarczanem.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-mienny tem, że przemianę przeprowadza się przy takim stężeniu jonów wodoro-wych, przy którym wytrącony osad zajmu-je największą objętość.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryżan,
rzecznik patentowy.