

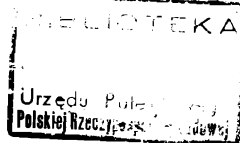
10 sierpnia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY



COIG 21/14



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10132.

René Daloze
(Bruksela, Belgia).

Kl. ~~12-11-7~~

12 m, 21/14

Sposób otrzymywania czystego węglanu albo wodzianu ołowiu z zanieczyszczonego siarczanu ołowiu.

Zgłoszono 28 czerwca 1927 r.

Udzielono 8 marca 1929 r.

Pierwszeństwo: 3 lipca 1926 r. dla zastrz. 2—4; 12 października 1926 r. dla zastrz. 1, 9—11;
10 marca 1927 r. dla zastrz. 5—8 (Francja).

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania czystego węglanu albo wodzianu ołowiu z zanieczyszczonego siarczanu ołowiu, jak np. z mułu z komór ołowianych, zawierającego siarczan ołowiu.

Sposób według wynalazku polega na zastosowaniu reakcji podwójnego rozkładu pomiędzy siarczanem ołowiu, uprzednio pozbawionym żelaza, a octanem wapniowca. Aby otrzymać reakcję ilościową i nieodwracalną, nawet po oziębieniu masy, przy użyciu lub bez autoklawu, stosuje się duży nadmiar octanu wapniowca.

Powstały roztwór zawiera nadmiar użytego octanu wapniowca, wytworzony octan ołowiu zadaje się następnie zasadą,

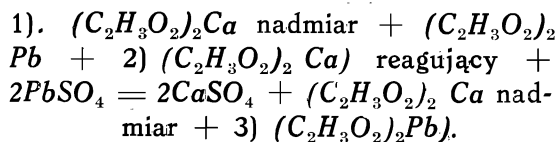
najlepiej tlenkiem lub wodorotlenkiem wapniowca, zawierającym wapniowiec taki sam jak w użytym octanie, w takiej ilości, żeby otrzymać dwu- albo trójjasadowy octan ołowiu albo też żeby całkowicie strącić ołów w postaci wodzianu.

W ciągu tego procesu roztwór octanu wapniowca odzyskuje się zpowrotem tak samo czysty, jak był na początku. Gdy ilość użytej zasady jest wystarczająca do wytworzenia dwu albo trójjasadowego octanu ołowiu, roztwór zadaje się dwutlenkiem węgla w celu wytworzenia węglanu ołowiu (CO_3Pb) albo zasadowego węglanu ołowiu ($2\text{Pb}.\text{CO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$). Ten obojętny węglan ołowiu (CO_3Pb) lub zasadowy

($2Pb.CO_3Pb(OH)_2$) oddziela się przez odsączenie; również jeżeli ilość użytego wapna jest taką, że się otrzymuje wodorotlenek ołowiu ($Pb(OH)_2$), to i ten ostatni oddziela się także przez odsączenie.

Ten wodorotlenek ołowiu przez prażenie na powietrzu daje minję, zaś węglan ołowiu w tych samych warunkach daje pomarańczowy tlenek ołowiu. Zresztą wodorotlenek ołowiu może również jak węglan dać glejtę ołowianą albo litargyrum.

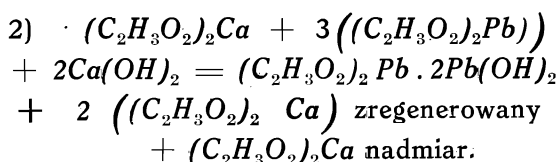
Przykład I. Mieszaniną, zawierającą w roztworze oprócz nadmiaru wapna dwa równoważniki octanu wapnia reagujące oraz jeden równoważnik octanu ołowiu, działa się na surowy siarczan ołowiu, np. na błoto z komór ołowianych w ilości dwóch równoważników siarczanu ołowiu, zawartego w materiale pierwszym, na dwa równoważniki octanu wapnia reagujące, zawarte w roztworze mieszaniny. Reakcję podwójnego rozkładu można wyrazić zapomocą równania:



Utworzony podczas tej reakcji nierozpuszczalny siarczan wapnia oddziela się znanymi środkami od roztworu, zawierającego octan ołowiu oraz nadmiar octanu wapnia, zapobiegający odwracalności reakcji.

Aby otrzymać octan ołowiu trójzasadowy, roztwór trwały zadaje się mlekiem wapniennym w ilości dwóch równoważników tlenku albo wodorotlenku wapnia na trzy równoważniki roztworu octanu ołowiu. W ten sposób zapewnia się strącenie dwóch równoważników ołowiu, t. j. dwóch trzecich ołowiu zawartego w roztworze, w postaci wodzianu ołowiu, który w chwili powstawania przetwarza się natychmiast na octan trójzasadowy, łącząc się z pozo-

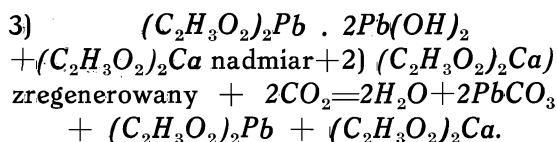
stałą trzecią częścią ołowiu, zawartą w roztworze, w postaci octanu obojętnego tak, iż reakcja przebiega w myśl równania:



Należy zaznaczyć, że podczas tej reakcji regenerują się dwie reagujące cząsteczki octanu wapnia zawarte w roztworze początkowym.

W celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń można roztwór przesączyć.

Następnie przez roztwór przepuszcza się strumień dwutlenku węgla. W ten sposób otrzymuje się węglan przy jednoczesnym odtwarzaniu cząsteczki obojętnego octanu ołowiu zawartej w roztworze początkowym. Reakcja odpowiada równaniu:

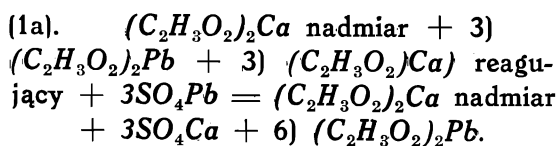


Utworzony węglan ołowiu oddziela się przez odsączenie i powstały zregenerowany roztwór, zawierający octan ołowiu oraz octan wapnia, używa się ponownie do rozpuszczania surowego siarczanu ołowiu.

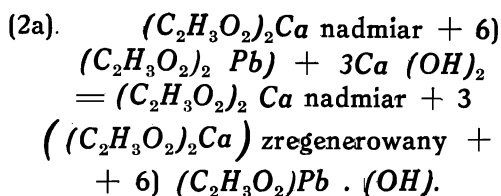
W razie, gdy użyty surowy siarczan ołowiu zawiera żelazo jako zanieczyszczenie, to można je przeprowadzić do roztworu przy zabiegu (1) rozpuszczania zapomocą roztworu octanu wapnia albo mieszanego roztworu octanów ołowiu i wapnia. W tym przypadku strącanie zapomocą wapna albo innym wodorotlenkiem wapniowca daje jako osad, nierozpuszczalny trójzasadowy octan żelaza, który się odsącza przed wykonaniem zabiegu (3), t. j. przed strąceniem węglanu ołowiu. Stratę octanu przy ewentualnem strącaniu żelaza można zawsze pokryć przez odpowiedni dodatek

przed ponownym użyciem roztworu zrege-
nerowanego.

Przykład II. W innej odmianie opisane-
go sposobu do początkowego roztworu oc-
tanu wapniowca dodaje się pewną ilość
obojętnego octanu ołowiu, co najmniej
równą tej ilości, jaka się utworzy przez
reakcję octanu wapniowca na siarczan o-
łowiu, w ten sposób po zadaniu pozostałe-
go roztworu zasadą oraz następnie dwu-
tlenkiem węgla strąca się zasadowy
węglan ołowiu z roztworu dwuzasa-
dowego octanu ołowiu, zawierającego ilość
dającego się strącić ołowiu, równą je-
go ilości zawartej w obrabianym siarcza-
nie. Mieszany roztwór, użyty do obróbki
siarczanu ołowiu, zawiera obok nadmiaru
octanu wapnia trzy równoważniki octanu
wapnia na trzy równoważniki octanu oło-
wiu. Roztworem tym działa się na trzy
równoważniki surowego siarczanu ołowiu.
Reakcja podwójnego rozkładu przebiega
według równania:

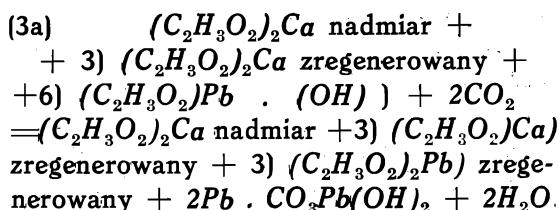


Po odsączeniu osadu roztwór zadaje się
mlekiem wapiennym w ilości trzech rów-
noważników tlenu albo wodorotlenku na
sześć równoważników octanu ołowiu w
roztworze. W ten sposób zapewnia się strą-
cenie trzech równoważników ołowiu, czyli
całkowitej jego ilości, zawartej w obrabia-
nym siarczanie, ołów ten przetwarza się
natychmiast na octan ołowiu dwuzasadowy
według równania:



W tej reakcji przekształcania ołowiu w
octan dwuzasadowy regenerują się jed-
nocześnie trzy reagujące cząsteczki octa-
nu wapnia zawarte w roztworze początko-
wym.

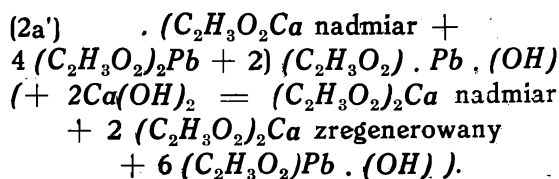
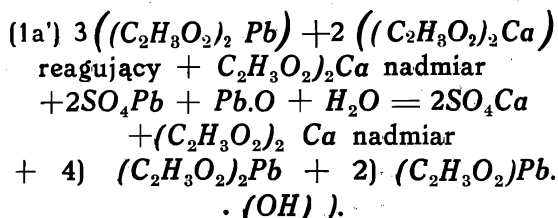
Aby usunąć wszelkie ewentualne zanie-
czyszczenia z wapna albo innych związ-
ków nierozpuszczalnych, roztwór się sący,
poczem działa się nań strumieniem dwu-
tlenku węgla, aby wykonać reakcję końco-
wą:

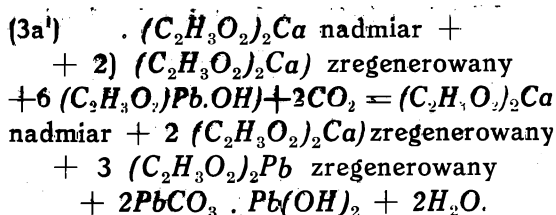


W tej reakcji strącania zasadowego wę-
glanu ołowiu regenerują się trzy cząsteczki
obojętnego octanu ołowiu, zawarte w roz-
tworze początkowym.

Utworzony zasadowy węglan ołowiu
odsąca się, a pozostały mieszany roztwór
octanów wapnia i ołowiu można ponownie
użyć do rozpuszczania surowego siarcza-
nu ołowiu.

W razie, gdy obrabiany siarczan oło-
wiu zawiera lub też gdy się doń dodaje
zanieczyszczony tlenek ołowiu (PbO), to
traktowanie wapniowcami ogranicza się do
ołowiu zawartego w siarczanie, więc wzor-
y 1a, 2a i 3a zmieniają się jak następuje:

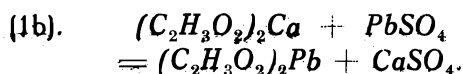




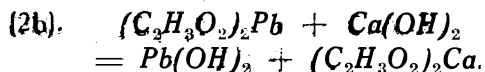
W tym przypadku regeneruje się całkowicie roztwór początkowy.

Przykład III. Na roztwór pozostały po działaniu octanem wapniowca na surowy siarczan ołowiu można działać zasadą w takiej ilości, żeby osiągnąć całkowity rozkład obojętnego octanu ołowiu w roztworze; w ten sposób nie otrzymuje się już trójjasadowego octanu ołowiu w roztworze, ani octanu dwuzasadowego, lecz octan trójjasadowy, który może się utworzyć przez przyłączenie zasady oraz rozłożyć się w ciągu procesu ze straceniem wodorotlenku ołowiu $Pb(OH)_2$.

W tym celu na siarczan ołowiu działa się roztworem octanu wapnia w ilości przewyższającej jeden równoważnik octanu wapnia na równoważnik siarczanu ołowiu. Reakcji odpowiada wzór:



Otrzymany roztwór przesącza się i następnie działa nań wapnem w ilości jednego równoważnika wapna na równoważnik octanu ołowiu. W ten sposób strąca się w postaci wodorotlenku cały ołów, zawarty w przerabianym siarczanie. Reakcja przebiega według wzoru:

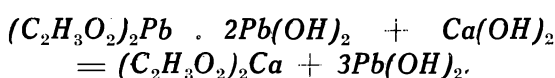


W reakcji tej regeneruje się reagująca cząsteczka octanu wapnia zawarta w roztworze początkowym.

Wodorotlenek ołowiu odsącza się, a pozostały zregenerowany roztwór octanu

wapnia można ponownie użyć do rozpuszczania surowego siarczanu ołowiu.

Reakcję 2b strącania wodorotlenku ołowiu można wykonać również w dwóch fazach; można np. na roztwór obojętnego octanu ołowiu działać zasadą w ilości wystarczającej jedynie do utworzenia trójjasadowego octanu ołowiu, jak w reakcji 2, następnie zaś na tak otrzymany roztwór trójjasadowego octanu ołowiu działać żądaną ilością zasady, aby rozłożyć ten octan trójjasadowy, w myśl reakcji:



Wynik ostateczny otrzymuje się taki sam, jak w reakcji 2b.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania czystego węglanu albo wodorotlenku ołowiu z zanieczyszczonego siarczanu ołowiu, np. z błota z komór ołowianych, znamienny tem, że się wykonywa reakcję podwójnego rozkładu między siarczaniem ołowiu a nadmiarem octanu wapniowca tak, żeby uczynić tę reakcję ilościową oraz nieodwracalną, nawet po ostygnięciu masy przy zastosowaniu lub bez autoklawu, poczem na otrzymany roztwór działa się zasadą, korzystnie tego samego rodzaju co użyty octan wapniowca, po otrzymaniu zaś dwu- albo ewentualnie trójjasadowego octanu ołowiu działa się nań strumieniem dwutlenku węgla.

2. Sposób otrzymywania węglanu ołowiu według zastrz. 1, znamienny tem, że roztworem początkowym, zawierającym oprócz nadmiaru octanu wapniowca, dwa reagujące równoważniki octanu wapniowca oraz jeden równoważnik octanu ołowiu, działa się na dwa równoważniki siarczanu ołowiu tak, żeby otrzymać trzy równoważniki octanu ołowiu.

3. Sposób otrzymywania czystego wę-

glanu ołowiu według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że na trzy równoważniki otrzy-manego octanu ołowiu działa się trzema rów-noważnikami zasady wapniowcowej tak, żeby otrzymać trójasadowy octan ołowiu oraz zregenerować octan wapniowca, za-warty w roztworze początkowym.

4. Sposób otrzymywania czystego wę-glanu ołowiu według zastrz. 1 — 3, zna-mienny tem, że na otrzymany trójasado-wy octan działa się dwutlenkiem węgla w ilości dwóch równoważników dwutlenku węgla na jeden równoważnik trójasado-wego octanu ołowiu tak, żeby otrzymać węglan ołowiu oraz zregenerować octan o-łowiu zawarty w roztworze początkowym.

5. Sposób otrzymywania czystego wę-glanu ołowiu według zastrz. 1, znamien-ny tem, że roztworem początkowym, zawiera-jącym oprócz nadmiaru octanu wapniow-ca trzy równoważniki ołowiu i trzy równo-ważniki octanu wapniowca, działa się na trzy równoważniki siarczanu ołowiu tak, żeby otrzymać sześć równoważników octa-nu ołowiu.

6. Sposób otrzymywania czystego wę-glanu ołowiu według zastrz. 1 — 5, zna-mienny tem, że na sześć otrzymanych rów-noważników octanu ołowiu działa się za-sadą tak, żeby otrzymać sześć równoważ-ników octanu dwuzasadowego i zregenero-wać octan wapniowca, zawarty w roztwo-rze początkowym.

7. Sposób otrzymywania zasadowego węglanu ołowiu według zastrz. 1, 5, 6, zna-mienny tem, że na sześć równoważników dwuzasadowego octanu ołowiu działa się dwoma równoważnikami bezwodnika octo-wego tak, żeby otrzymać zasadowy węglan

ołowiu oraz zregenerować trzy równoważ-niki octanu ołowiu, zawarte w roztworze pierwotnym.

8. Sposób otrzymywania czystego wę-glanu ołowiu według zastrz. 1, 5, 6, zna-mienny tem, że w razie, gdy przerabiany siarczan ołowiu zawiera tlenek ołowiu, ja-ko zanieczyszczenie, działanie zasadą wap-niowcową ogranicza się jedynie do ołowiu, zawartego w siarczanie.

9. Sposób otrzymywania czystego wo-dorotlenku ołowiu według zastrz. 1, zna-mienny tem, że roztwór początkowy zawiera oprócz nadmiaru stosowanego octanu wapniowca jeden równoważnik octanu te-go wapniowca reagujący na jeden równo-ważnik siarczanu ołowiu tak, żeby się u-tworzył jeden równoważnik octanu ołowiu.

10. Sposób otrzymywania czystego wo-dorotlenku ołowiu według zastrz. 1, 9, zna-mienny tem, że na równoważnik otrzyma-nego octanu ołowiu działa się równoważ-nikiem zasady tak, żeby otrzymać wodoro-tlenek ołowiu przy jednoczesnem zregene-rowaniu octanu wapniowca, zawartego w roztworze początkowym.

11. Sposób otrzymywania czystego wo-dorotlenku ołowiu według zastrz. 1, zna-mienny tem, że na trójasadowy octan, o-trzymany według zastrz. 1 — 3, działa się zasadą w ilości jednego równoważnika za-sady na równoważnik octanu trójasado-wego tak, żeby otrzymać wodorotlenek o-łowiu przy jednoczesnej regeneracji roz-tworu początkowego.

René Daloze.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.