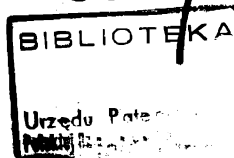


30 sierpnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



COIF

11/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3725.

Kl. 12 m. 1.

Rhenania Verein Chemischer Fabriken Actien-Gesellschaft 12 m, 11/10
(Aachen, Niemcy).

Sposób otrzymywania wodorotlenku barowego i strontowego.

Zgłoszono 17 marca 1924 r.

Udzielono 15 grudnia 1925 r.

Wynalazek ma na celu zastąpienie zwykle stosowanego otrzymywania wodorotlenku barowego i strontowego przez przeprowadzenie siarczków w węglany, prażenie tychże i przeprowadzenie tak otrzymanych tlenków w wodorotlenki — sposobem otrzymywania prostszym i bezpośrednim.

Jest rzeczą wprawdzie dawno znaną, że przy rozpuszczaniu siarczków w wodzie powstaje roztwór równocząsteczkowych ilości np. $Ba(OH)_2$ i $Ba(SH)_2$. Jeżeli się jednak próbuje otrzymać z tych roztworów wodorotlenki przez wykryszczenie, to są one tak dalece zanieczyszczone siarczkami, że nawet przez powtórne przekryszczenie udaje się tylko niezupełne oczyszczenie wodorotlenków. W celu otrzymania w ten sposób wodorotlenku ba-

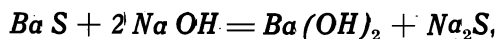
rowego lub strontowego wolnego od siarczku potrzebnym jest specjalne traktowanie tlenkami ciężkich metali.

Według niniejszego wynalazku otrzymuje się wodorotlenek barowy względnie strontowy w ten sposób z siarczków, że traktuje się je amonjakiem w obecności wody.

Przy wykonaniu tego wynalazku można np. postępować w ten sposób, że do roztworu siarczku barowego względnie strontowego wprowadza się amonjak lub roztwór siarczku wprowadza się do wodnego roztworu amonjaku; z tego roztworu, który w danym razie w celu zupełnego wydzielenia może być chłodzony, wypada połowa baru względnie strontu jako wodorotlenek. Przez przemycie wodorotlenków oddzielonych od ługu macierzyste-

go, które celowo uskutecznia się wodą amonjakalną, otrzymuje się produkty, które zawierają jeszcze tylko drobne ilości siarczków, od których uwalnia się je zupełnie przez jednorazowe przekrystalizowanie również celowo z wody amonjakalnej.

Przy niniejszem postępowaniu otrzymuje się połowę baru względnie strontu jako czysty wodorotlenek, podczas gdy reszta zostaje w roztworze jako wodorosiarczek. Według dalszego rozwinięcia wynalazku otrzymuje się tę resztę w postaci wodorotlenku, a mianowicie przy pomocy żrących alkaliów, które można dodawać do roztworu zarówno przed traktowaniem amonjakiem jak i potem. Można mianowicie w znacznej ilości wytrącać wodorotlenek barowy względnie strontowy z roztworu siarczków przy pomocy wodorotlenku sodowego lub potasowego także bez współdziałania amonjaku, jeżeli zastosuje się duży nadmiar żrących alkali. Przytem powstają jednak wodorotlenki silnie zanieczyszczone siarczkami i trudno zużywalne ługi, które obok siarczków alkaliów zawierają duże ilości niezużytych alkaliów żrących. Natomiast przy traktowaniu roztworu siarczków amonjakiem i żrącymi alkaliami, a mianowicie najkorzystniej w ten sposób, że żrące alkalia dodaje się w ilościach wystarczających do wytworzenia się siarczku alkalicznego według równania:



uzyskuje się prawie zupełne strącenie wodorotlenku wolnego od siarczków obok ługów, które zawierają całą siarkę w postaci siarczku alkaliów i mogą być na tenże przetwarzane po wypędzeniu amonjaku.

Również odkryto, że zawartość siarczku barowego względnie strontowego w roztworze jako produkcie wyjściowym ma duży wpływ na czystość otrzymanego wodorotlenku. Przy traktowaniu np. 15 — 20%owego roztworu siarczku barowego amonjakiem wymaga wypadający przy oziębie-

niu wodorotlenek przekrystalizowania. Silnie rozcieńczone roztwory siarczków, w szczególności takie, które np. zawierają tylko tyle siarczku barowego, że przy ostudzeniu niezużytego roztworu do temperatury pokojowej nie zachodzi wykrytowanie większych ilości siarczku barowego, dostarczają natomiast, przy traktowaniu amonjakiem lub żrącymi alkaliami i amonjakiem, wodorotlenku o takiej czystości, że nie wymaga on przekrystalizowania. Przy przeróbce roztworów bardziej stężonych ostudza się je, po traktowaniu amonjakiem, celowo tylko do tego stopnia, że siarczek barowy nie wykrytalizowuje równocześnie. Wodorotlenek, zawierający siarczek, przekrytalizowuje się celowo z wody amonjakalnej, dzięki czemu wodorotlenek wolny od siarczku otrzymuje się łatwiej i w większej wydajności, niż przy przekrytalizowaniu z wody.

Zamiast przerabiać roztwory siarczków można jako materiału wyjściowego użyć stałego siarczku barowego lub strontowego i ten traktować amonjakiem w obecności wody. Postępuje się np. w ten sposób, że stały surowy siarczek barowy traktuje się celowo wodnym amonjakiem w zamkniętym zbiorniku przy podwyższonej temperaturze i z tworzącego się roztworu otrzymuje się wodorotlenek barowy. W razie współdziałania żrących alkaliów można z korzyścią postępować w ten sposób, że stały siarczek traktuje się najpierw wodnym roztworem wodorotlenku sodowego lub potasowego, a na otrzymany wyciąg działa się amonjakiem np. amonjakiem gazowym.

Obok właśnie wspomnianych zalet posiada to postępowanie jeszcze tę wyższość, że amonjak można zużytkować w obiegu kołowym. Wykryto, że przy ogrzewaniu ługów odpadających przy rozmaitych formach wykonania wynalazku, uchodzi amonjak bez znaczniejszych zanieczyszczeń siarką i wobec tego może znów znaleźć zastosowanie do strącania wodorotlenku ze świeżych siarczków.

Przykład I. Do 9%-owego gorącego roztworu siarczku barowego wpuszcza się amonjak tak długo, aż roztwór będzie zawierał 20% amonjaku. Wydzielone z ostudzonego roztworu kryształy przemywa się, po oddzieleniu ich od ługu macierzystego, wodnym amonjakiem. Przez jednorazowe przekrystalizowanie z wody amonjakalnej otrzymuje się wodorotlenek barowy, który jest zupełnie wolny od siarczków. Wydajność: 46,5% użytego siarczku barowego.

Ług oddzielony od wydzielonego wodorotlenku barowego ogrzewa się i wywiązujący się amonjak wprowadza się do świeżego roztworu siarczku barowego.

Przykład II. 10,2%-owy roztwór siarczku barowego wprowadza się do 25%-owej wody amonjakalnej i mieszaninę roztworów studzi się. Po pewnym staniu oddziela się wydzielony wodorotlenek barowy od ługu i przekrystalizowuje z wody amonjakalnej. Produkt jest wolny od siarczków.

Przykład III. 600 części czystego roztworu, zawierającego 70 części siarczku barowego, zadaje się 365 częściami ługu sodowego, zawierającego 35 części $Na OH$. Do gorącego roztworu wprowadza się mieszając amonjak dotąd, aż zostanie wchłonięte 220 części. Wydzielony po ostudzeniu wodorotlenek barowy, przemywa się, po oddzieleniu od ługu macierzystego, zimną wodą. Otrzymuje się 144 części (86%) użytego siarczku barowego w postaci krystalicznego wodorotlenku barowego, zawierającego tylko 0,7% baru w postaci siarczku barowego. Przy silniejszym ostudzeniu ługu macierzystego wydziela się jeszcze nieco siarczku barowego, poczem roztwór ogrzewa się w celu wypędzenia amonjaku, którego znów używa się do działania na świeży siarczek barowy.

Przykład IV. 225 części technicznego siarczku barowego (zawierającego 72% $Ba S$) ogrzewa się godzinę do ciśnienia półtorej atm w autoklawie z mieszadłem z 1300 częściami 25%-owego amonjaku. Z przesączonego roztworu wykrystalizowu-

je przy ostudzeniu wodorotlenek barowy, który przerabia się dalej jak wyżej opisano. Wydajność: 42% $Ba S$ zawartego w użytym surowym siarczku barowym.

Przykład V. 100 części technicznego siarczku barowego (zawierającego 72% $Ba S$) gotuje się z 1000 częściami wody i 34 częściami wodorotlenku sodowego, odfiltrowuje i do gorącego przesączu wprowadza amonjak. Wydzielające się po ostudzeniu kryształy wodorotlenku barowego odsacza się przy 25° C i kilka razy przemywa wodą w 25° C. Wydajność: 83% $Ba S$ zawartego w użytym siarczku barowym. Produkt zawiera tylko ślady siarczku.

Przykład VI. Do gorącego filtrowanego roztworu siarczku strontowego wprowadza się amonjak aż do nasycenia. Przez wymycie wydzielonego wodorotlenku strontowego zimną wodą otrzymuje się produkt wolny od siarczków. Wydajność: 46% użytego siarczku strontowego. Ług oddzielony od wodorotlenku strontowego ogrzewa się w celu wypędzenia amonjaku. Przez wprowadzenie kwasu węglowego do pozostałego roztworu wodorotlenku strontowego uwalnia się siarkowodór. Wydajność: 96% siarki zawartej w użytym siarczku.

Przykład VII. 50 części technicznego siarczku strontowego, zawierającego 72% $Sr S$ gotuje się z 300 częściami wody i 25 częściami wodorotlenku sodowego. Do filtrowanego gorącego roztworu wpuszcza się amonjak tak długo, aż zostanie wchłonięte 78 części. Wykrystalizowujący przy ostudzeniu wodorotlenek strontowy zawiera po wymyciu jeszcze tylko 0,2% swego strontu w postaci siarczku. Wydajność: 92% siarczku strontowego zawartego w wyjściowym materiale.

Zastrzeżenia patentowe:

1. Sposób otrzymywania wodorotlenku barowego i strontowego, znamieny tem, że siarczek barowy lub strontowy traktuje się amonjakiem w obecności wody.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że siarczek traktuje się amonjakiem i ługiem żrącym, przyczem dodawanie ługu żrącego może się odbywać przed lub po działaniu amonjakiem.

3. Sposób według 1 i 2, znamieny tem, że ług żrący stosuje się w ilościach potrzebnych do wytworzenia siarczków alkaliów.

4. Sposób według zastrz. 1 do 3, znamieny tem, że przerabia się rozcieńczone roztwory siarczków, celowo takie, z których, po ostudzeniu do temperatury poko-

jowej, nie wykrystalizowują uwagi godne ilości siarczku barowego lub strontowego.

5. Sposób według zastrz. 1 do 4, znamieny tem, że wodorotlenki barowy i strontowy, zawierające jeszcze małe ilości połączeń siarkowych, przekrystalizowuje się z wody amonjakalnej w celu przeprowadzenia ich w postać czystą.

Rhenania Verein Chemischer
Fabriken Actien-Gesellschaft
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.