



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 18.II.1965 (P 107 505)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.II.1967

Kl. 12 n, 19/00

MKP C 01 g 19/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Panajotis Papageorgios, mgr inż. Władysław Walczyk, mgr inż. Gerard Henszel

Właściciel patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe „Polskie Odczynniki Chemiczne”, Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania siarczanu cynawego o wysokiej czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania siarczanu cynawego o wysokiej czystości, zwłaszcza spektralnie czystego, do potrzeb analizy chemicznej i widmowej oraz precyzyjnych prac technologicznych i badawczych, szczególnie w zakresie techniki półprzewodnikowej.

Według znanych sposobów, siarczan cynawy otrzymuje się przez działanie kwasem siarkowym na cynę lub jej związki i wydzielenie kryształów siarczanu cynawego przez odparowanie jego roztworów w próżni. W przypadku siarczanu cynawego o wysokiej czystości stosuje się przy tym odpowiednio czyste surowce wyjściowe.

Celem wynalazku jest otrzymywanie w prosty i tani sposób siarczanu cynawego o wysokiej czystości, zwłaszcza spektralnie czystego z roztworów siarczanu cynawego, otrzymanych znanymi sposobami z surowców cynowych o czystości przemysłowej.

Stwierdzono, że przy dodawaniu kwasu siarkowego do roztworu siarczanu cynawego wydziela się w pierwszej frakcji kryształów większa część zanieczyszczeń, wprowadzonych do procesu wraz z technicznym surowcem cynowym. Po oddzieleniu pierwszej frakcji kryształów dalsze dodawanie kwasu siarkowego powoduje wytrącenie się siarczanu cynawego o wysokiej czystości, przy czym pozostałe zanieczyszczenia pozostają w roztworze aż do osiągnięcia pewnego granicznego stężenia kwasu siarkowego.

2

Według wynalazku do roztworu siarczanu cynawego dodaje się stężony kwas siarkowy lub piro-siarkowy aż do wydzielenia co najmniej 2% zawartego w roztworze siarczanu cynawego, a po oddzieleniu tego osadu dodaje się do roztworu kwas siarkowy aż do uzyskania stężenia nie przekraczającego 65% H_2SO_4 . W drugim etapie procesu wydzielają się kryształy siarczanu cynawego o wysokiej czystości, które przemywa się i suszy. Uzyskany stopień oczyszczania można podwyższać przez powtarzanie procesu, przez co uzyskuje się siarczan cynawy spektralnie czysty nawet z gorszych gatunków surowca cynowego.

Sposób według wynalazku jest prosty, tani i nie wymaga skomplikowanej aparatury. Pozwala on na otrzymanie siarczanu cynawego o takiej czystości, że analiza przy pomocy spektrografu średniej dyspersji, przy wzbudzeniu prądem zmiennym o natężeniu 10 A i czasie ekspozycji 60 sekund, z kraterka elektrody grafitowej spektralnie czystej o średnicy 6 mm, nie wykazuje obecności linii spektralnych pierwiastków wykrywanych tą metodą.

Wydajność procesu wytwarzania siarczanu cynawego o wysokiej czystości wynosi powyżej 85%, przy czym z odpadów można zregenerować zawartą cynę znanymi sposobami.

Przykład I: 4 kg siarczanu cynawego, otrzymanego z cyny przemysłowej o zawartości 99,5% Sn rozpuszcza się w 26 l wody. Do tego roztworu

wlewa się powoli przy równoczesnym mieszaniu 3 kg 95%-owego kwasu siarkowego i pozostawia przez okres 5 godzin przy okresowym mieszaniu. Po przesączeniu otrzymuje się 150 g siarczanu cynawego zawierającego większość zanieczyszczeń wprowadzonych do procesu z cyną techniczną. Do klarownego przesączu dodaje się mieszając 24 kg 95%-owego kwasu siarkowego i pozostawia do ochłodzenia, odwirowuje wytrącony siarczan cynawy i przemywa dokładnie 2 kg alkoholu metylowego. Otrzymuje się 3,6 kg siarczanu cynawego spektralnie czystego.

Przy badaniu na spektrografie średniej dyspersji typu ISP-28, przy szerokości szczeliny 0,015 mm i trójsoczewkowym układzie optycznym, w aktywizowanym łuku prądu zmiennego, o natężeniu 10 A, na 6-milimetrowej spektralnie czystej grafitowej elektrodzie nośnej z kalibrowanym kraterkiem i płasko ściętą przeciwelektrodą, przy przerwie analitycznej 4 mm i naważce analizowanej próbki 20 mg, w czasie ekspozycji 60 sekund, na płycie graficznej Spektralplatte Blau Rapid otrzymany siarczan cynawy nie wykazuje obecności linii spektralnych następujących pierwiastków: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Si, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W, Zn, Zr.

Wyższość sposobu według wynalazku nad zwy-

kłym jednostopniowym wytrącaniem siarczanu cynawego ilustruje przykład II.

Przykład II: 4 kg siarczanu cynawego, otrzymanego z cyny przemysłowej o zawartości 99,5% Sn, rozpuszcza się w 22 l wody destylowanej i sączy. Do klarownego roztworu wlewa się mieszając 24 kg przedestylowanego 95%-owego kwasu siarkowego i pozostawia do ochłodzenia. Wytrącony siarczan cynawy odwirowuje się i przemywa 2 kg alkoholu metylowego. Otrzymany siarczan cynawy, w ilości 3,9 kg, badany metodami chemicznymi zawiera mniej niż: 0,02% metali ciężkich (jako Pb), 0,005% żelaza, 0,02% met. alk., 0,005% chlorków, 0,005% substancji nierozpuszczalnych w wodzie.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania siarczanu cynawego o wysokiej czystości przez działanie kwasem siarkowym na roztwór siarczanu cynawego otrzymanego z surowców cynowych o czystości przemysłowej, znamieny tym, że do roztworu siarczanu cynawego dodaje się stężony kwas siarkowy lub piro-siarkowy aż do wydzielenia co najmniej 2% zawartego siarczanu cynawego, po czym wytrącony osad oddziela się i odrzuca, zaś do przesączu wprowadza się dalej kwas siarkowy aż do uzyskania stężenia nie przewyższającego 65% H_2SO_4 , a wytrącony krystaliczny osad siarczanu cynawego oddziela się, przemywa i suszy.