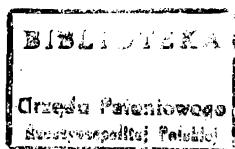


Warszawa, dnia 30 maja 1952 r.



C 016 21/14

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 34556

120, 21/14
Kl. 12 i, 30

Svit, národní podnik

(Gottwaldov, Czechosłowacja)

Sposób otrzymywania siarczanu hydroksyloaminy w stanie stałym

Udzielono z mocą od dnia 30 kwietnia 1949 r.

Pierwszeństwo: 18 maja 1948 r. (Czechosłowacja)

Znany jest sposób otrzymywania hydroksyloaminodwusulfonianów metali ziem alkalicznych w postaci roztworów wodnych. Roztwory te przy ogrzaniu szybko hydrolizują i dwusulfoniany rozpadają się na siarczan hydroksyloaminy, kwas siarkowy oraz odpowiedni wytrącający się siarczan metalu ziem alkalicznych. Po odsączeniu siarczanu pozostaje więc rozcieńczony roztwór siarczanu hydroksyloaminy w słabym kwasie siarkowym. Roztwór ten można w znany sposób przerobić na hydroksyloaminę, natomiast wydzielenie z niego siarczanu hydroksyloaminy w stanie stałym udaje się tylko z małą wydajnością a produkt otrzymuje się w postaci stosunkowo nieczystej, gdyż wytrącony siarczan metalu ziem alkalicznych nie łatwo daje się oddzielić od roztworu siarczanu hydroksyloaminy i część jego pozostaje rozpuszczona w postaci związku podwójnego z siarczanem hydroksyloaminy. Poza tym w wytrąconym siarczanie metalu ziem alkalicznych zostaje zatrzymana znaczna ilość siarczanu hydroksyloaminy, do wydobycia której byłaby potrzebna duża ilość cieczy przemawiającej.

Stwierdzono, że z roztworu siarczanu hydroksyloaminy w słabym kwasie siarkowym, który to roztwór otrzymuje się w wyniku hydrolizy hydroksyloaminodwusulfonianu metalu ziem alkalicznych, można otrzymać z dużą wydajnością czysty siarczan hydroksyloaminy, jeśli roztwór ten odparuje się pod próżnią i do otrzymanego w ten sposób roztworu siarczanu hydroksyloaminy w stężonym (60—80%) kwasie siarkowym doda się cieczy dobrze mieszającej się z kwasem siarkowym i będącej złym rozpuszczalnikiem siarczanu hydroksyloaminy, np. alkoholu lub dwuoksanu. Siarczan hydroksyloaminy wytrąca się przy tym w stanie stałym, praktycznie ilościowo. Po odsączeniu wytrąconych kryształów, przemyciu ich za pomocą niewielkiej ilości alkoholu i wysuszeniu, otrzymuje się produkt zawierający co najmniej 95% siarczanu hydroksyloaminy.

Przykład. Roztwór, otrzymany przez rozpuszczenie 386 g 97%-ego $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w 386 g wody, oziębia się do temperatury 0°C i utrzymując stale temperaturę poniżej 10°C dodaje do niego, mieszając, roztworu dwusiarczynu wapnia,

który otrzymuje się przez nasycanie zawiesiny 140 g CaO w 3600 g wody dwutlenkiem siarki do zupełnego jej rozpuszczenia i powstania żółto-zielonego roztworu [około 12% roztwór $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$]. Powstające zmętnienie w czasie dodawania dwusiarczynu wapnia, oziębiając dalej usuwa się przez nasycanie roztworu odpowiednią ilością dwutlenku siarki do osiągnięcia $\text{pH} = 3,6$ (odczyn kwaśny na papierek kongo).

Otrzymany w ten sposób roztwór hydroksyloaminodwusulfonianu wapnia hydrolizuje się przez jednogodzinne ogrzewanie do temperatury 80°C , po czym wytrącony siarczan wapnia odsącza się. Otrzymuje się 3753 g przesączu, zawierającego 9,5% siarczanu hydroksyloaminy i 6,0% kwasu siarkowego. Przesącz ten odparowuje się w temperaturze $30^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$ pod próżnią do objętości 600 cm^3 , po czym ponownie odsącza się lub w inny sposób usuwa wytrącony siarczan wapnia w ilości 16 g. Następnie przesącz odparowuje się dalej w nieco podwyższonej temperaturze ($40^\circ\text{--}60^\circ\text{C}$) do czasu kiedy woda przestanie wydzielać się.

Z pozostałego, silnie kwaśnego roztworu, wytrąca się siarczan hydroksyloaminy przez dodanie równej objętości denaturowanego spirytusu. Wytrąconę kryształ odsącza się, przemywa niewielką ilością alkoholu i suszy do stałej wagi. Otrzymuje się 317 g 96%-ego siarczanu hydroksyloaminy, co stanowi wydajność 74% w stosunku do wyjściowego azotynu a 85% w stosunku do rozcieńczonego roztworu po hydrolizie. Dalsze około 6% siarczanu hydroksyloaminy (w stosunku do azotynu) pozostaje jeszcze w osadzie siarczanu wapnia.

Azotyn wapnia użyty jako materiał wyjściowy musi być możliwie wolny od zanieczyszczeń (głównym zanieczyszczeniem jest zwykle azotan wapnia), które mogłyby bądź reagować w czasie zagęszczania z siarczanem hydroksyloaminy i rozkładać go, bądź dostać się do produktu końcowego w stanie niezmienionym. Zanieczyszczenia takie wpływałyby niekorzystnie na wydajność siarczanu hydroksyloaminy i na jego czystość.

Korzystnie jest stosować roztwór dwusiarczynu wapnia o możliwie dużym stężeniu, gdyż od stężenia tego w pierwszym rzędzie zależy stężenie roztworu siarczanu hydroksyloaminy po hydrolizie odpowiedniego hydroksyloaminodwusulfonianu.

Jeżeli kwaśny roztwór siarczanu hydroksy-

loaminy zobojętnić przed zagęszczeniem go za pomocą zasady o tym samym lub innym kationie metalu ziem alkalicznych, wówczas siarczan metalu pozostaje w roztworze związany z siarczanem hydroksyloaminy i przechodzi do ostatecznego produktu, którego nie można wtedy otrzymać w stanie czystym. Z roztworu zagęszczonego pod próżnią można przez oziębienie wykrystalizować do $2/3$ zawartego siarczanu hydroksyloaminy, nie osiąga się jednak przez to oszczędności alkoholu, gdyż do wydobycia reszty siarczanu hydroksyloaminy pozostalej w roztworze potrzebna jest ta sama ilość alkoholu co do strącania bez uprzedniego wykrystalizowania.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania siarczanu hydroksyloaminy w stanie stałym z roztworów hydroksyloaminodwusulfonianów metali ziem alkalicznych, znamienny tym, że roztwór siarczanu hydroksyloaminy w rozcieńczonym kwasie siarkowym, otrzymany przez hydrolizę hydroksyloaminodwusulfonianu metalu ziem alkalicznych i odsączenie wytrąconego siarczanu metalu ziem alkalicznych, zagęszcza się i do tak otrzymanego roztworu siarczanu hydroksyloaminy w stężonym kwasie siarkowym dodaje się cieczy dobrze mieszającej się z kwasem siarkowym i będącej złym rozpuszczalnikiem siarczanu hydroksyloaminy.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do roztworu siarczanu hydroksyloaminy w stężonym kwasie siarkowym dodaje się alkoholu alifatycznego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że do roztworu siarczanu hydroksyloaminy w stężonym kwasie siarkowym dodaje się dwuoksanu.
5. Sposób według zastrz. 1—3, znamienny tym, że zagęszczony roztwór siarczanu hydroksyloaminy w kwasie siarkowym przed zadaniem cieczą będącą złym rozpuszczalnikiem siarczanu hydroksyloaminy oziębia się i wydzielone kryształy oddziela się.
5. Sposób według zastrz. 1—4, znamienny tym, że w czasie zagęszczania usuwa się wytrącający się siarczan metalu ziem alkalicznych.

Svit, národní podnik

Zastępca: inż. Stefan Makowski
rzecznik patentowy