

27 maja 1925 r.

URZĄD PATENTOWY



COMB, 17/22

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

No 1455.

Kl. 42-118

S-té Nationale d'Industrie Chimique en Belgique (Société Anonyme),
Bruksela (Belgia).

Sposób otrzymywania siarczków metalów alkalicznych.

Zgłoszono: 22 stycznia 1924 r.

Udzielono: 24 stycznia 1925 r.

Pierwszeństwo: 23 stycznia 1923 r. (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania siarczków metali alkalicznych.

Wiadomo, że siarczki alkaliczne można otrzymywać zapomocą wymiany podwójnej między związkami metali alkalicznych, stanowiącemi pochodne kwasów mineralnych z jednej strony, a siarczkami metali ziem alkalicznych z drugiej strony. Pomi-mo to reakcja ta nie znalazła zastosowania w przemyśle z powodu małej wydajności procesu i niestałości siarczków alkalicznych w ten sposób otrzymanych, które zwykle są zanieczyszczone i zawierają większą lub mniejszą ilość produktów utle-nienia.

Sposób, stanowiący przedmiot niniejsze-go wynalazku, usuwa wspomniane niedo-godności i umożliwia otrzymywanie siarczków alkalicznych w przemyśle, jak

również i produktów pobocznych reakcji o znacznym stopniu czystości i zadawa-lającej wydajności.

Istota tego sposobu polega na tem, że reakcję prowadzi się w obecności ciała od-tleniającego, przepuszczając je przez masę soli pośredniej, łatwo przechodzącej w siar-czek, i odzyskując zpowrotem użyty zwią-zek odtleniający.

W tych warunkach obecność ciała odtle-niającego zapobiega zupełnie utlenianiu i zapewnia stałość siarczkom, otrzymanym ostatecznie.

W praktycznem wykonaniu wynalazku reakcję można przeprowadzić bądź na dro-dze mokrej, bądź też na suchej.

W pierwszym wypadku reakcję prowa-dzimy w środowisku odtleniającem, w dru-gim wypadku środowisko odtleniające, nie-zbędne do przeprowadzenia reakcji, może-

my wytworzyć podczas reakcji zapomocą ciała właściwego, zmieszanego uprzednio z materiałami, podlegającymi przeróbce.

Bez względu na to, w jaki sposób postępujemy, należy dążyć do zmieszania dokładnego materiałów reagujących w ilości ściśle określonej i prowadzić reakcję w temperaturze, pod ciśnieniem, a ewentualnie i przy stężeniu również ściśle określonych, lecz zmieniających się w zależności od natury samych materiałów podlegających przeróbce.

Ciała odtleniające można zmieniać zależnie od wypadku; jako takie możemy przytoczyć mianowicie: węgiel, wodór, siarkowodór, siarczki węgla, tlenek węgla, węglowodory nasycone lub nienasycone i t. d.

Jako przykład opiszemy poniżej szczegółowe zastosowanie sposobu do otrzymywania siarczku sodowego na drodze mokrej i na drodze suchej.

Prowadząc proces na drodze mokrej, można, np., zmieszać w temperaturze 25°C roztwór nasycony oczyszczonego azotanu sodowego z oczyszczonym siarczkiem barowym dokładnie rozdrobnionym, użytym w ilości nieco większej ponad równoważną ilość cząsteczkową, i otrzymanym zapomocą jednej z metod znanych.

Mieszaninę wstrząsamy po umieszczeniu jej w atmosferze siarkowodoru i prężności równej w przybliżeniu jednej atmosferze, poczem podnosimy temperaturę mieszaniny w przybliżeniu do 110° C, podtrzymując ją mniej więcej od kwadransa do jednej godziny. Reakcja więc przebiega w atmosferze odtleniającej, zawierającej siarkowodór.

Po zakończonej reakcji mieszaninę, unikając stale dostępu powietrza, studzimy powolnie, poczem oddzielamy przez krystalizację cząstkową w atmosferze siarkowodoru powstały azotan barowy od wodorosiarczku sodowego, zapomocą znanych

sposobów, stosowanych do wyosobnienia produktów przez krystalizację. Wreszcie rozkładamy ten produkt pośredni, odzyskując zpowrotem siarkowodór i zagęszczamy roztwór siarczku sodowego. Azotan barowy, otrzymany jako produkt poboczny, oczyszczamy dokładnie od wszelkich śladów metali i siarczków obcych, traktując go strumieniem kwasu węglowego, który jednocześnie wydziela zpowrotem siarkowodór i użyty nadmiar siarczku barowego. Ten ostatni odzyskujemy w postaci węglanu barowego.

Ten sam sposób można stosować w odmiennej postaci wykonania do przeróbki innych związków metali alkalicznych. W ten sposób reakcję podwójnej wymiany można przeprowadzić, używając jako produktu wyjściowego siarczanu, węglanu, chlorku i t. d., wytwarzając odnośne sole barowe.

Można powiedzieć ogólnie, że im wytworzone sole barowe są mniej rozpuszczalne, tem łatwiejsze jest wyosobnienie produktów reakcji.

Skoro chcemy reakcję prowadzić na drodze suchej, to możemy np., uprzednio zmieszać na sucho oczyszczone siarczki barowy i wapniowy, otrzymane zwykłą metodą, z oczyszczonym metakrzemianem sodowym, otrzymanym również w sposób znany. Produkty wyjściowe mieszamy w ilościach równoważnych proporcjonalnie do ciężarów cząsteczkowych baru i wapnia z nadmiarem siarczków metali ziem alkalicznych. Do utworzonej mieszaniny dodajemy niewielką ilość od 3 do 4% (maximum) węgla chudego, dokładnie sproszkowanego i mieszaninę umieszczamy w przestrzeni ogrzanej, pozbawionej dopływu powietrza, w której podczas ogrzewania miarkujemy prężność wytwarzających się gazów odtleniających, poczem podnosimy stopniowo temperaturę w przybliżeniu do 1100° C, utrzymując ją w ciągu od

$\frac{1}{4}$ do jednej godziny. Powstaje nadciśnienie, dochodzące do około 25 cm słupa wodnego. Wydzielający się tlenek węgla działa odtleniająco i służy do podtrzymywania pożądanej prężności.

Mieszaninę tę wreszcie studzimy stopniowo, bez dostępu powietrza.

Po rozdrobnieniu otrzymanej masy, zalewamy ją wodą zimną, nasyconą siarkowodorem, i w ten sposób oddzielamy szybko siarczek sodowy w postaci wodorosiarczku od nierozpuszczalnych metakrzemianów metali ziem alkalicznych.

Siarkowodór można z łatwością odzyskać, nagrzewając roztwór wodorosiarczku sodowego. Ten ostatni stęży się przytem w postaci czystego siarczku.

Ten sam sposób można stosować z niewielkimi zmianami w wykonaniu do otrzymywania siarczków alkalicznych za pomocą reakcji podwójnej wymiany między siarczkami metali ziem alkalicznych a innemi związkami alkalicznymi. Rozpuszczamy stale w obecności siarkowodoru i ewentualnie siarczku węgla.

Dodanie podczas reakcji, przebiegającej bądź na mokro, bądź na sucho, niewielkiej ilości siarczku węglowego powoduje tworzenie się sulfosoli, których obecność sprzyja reakcji i ułatwia wyosobnienie produktów tej ostatniej. Mieszanina wodorosiarczku i sulfosoli ewentualnie powstała, rozkłada się w sposób wskazany powyżej, oddając zpowrotem ciało odtleniające.

Sposób ten daje się wogóle zastosować do przeróbki związków metali, które są solami kwasów mineralnych (pochodnych chloru, siarki, azotu, węgla, krzemu i t. d.). Zależnie od produktów przerabianych można stosować temperaturę leżącą w granicach 340° — 1500° C w wypadku prowadzenia reakcji na drodze suchej i w granicach 10° — 200° C w wypadku prowadzenia reakcji na drodze mokrej.

W tym ostatnim wypadku można stosować jakikolwiek rozpuszczalnik, zależnie od materiałów wyjściowych.

Sposób, rozumie się, daje się stosować nietylko do wytwarzania siarczków metali alkalicznych, lecz również do wytwarzania związków siarkowych jako takich, np., do wytwarzania wodorosiarczku alkalicznego w wypadku, gdy ciałem odtleniającem jest siarkowodór, jak to ma miejsce w przykładzie, przytoczonym na wstępie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania siarczków metali alkalicznych, tem znamienne, że reakcja podwójnej wymiany między związkami metali alkalicznych pochodnych kwasów mineralnych z jednej strony, przebiega w obecności ciała odtleniającego, przyczem wytwarzają się produkty przejściowe, przechodzące z łatwością w siarczki i uzyskuje się zpowrotem użyty materiał odtleniający.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienne, że w wypadku prowadzenia reakcji na drodze mokrej, rozkład podwójny zachodzi w środowisku odtleniającem pod ciśnieniem i w temperaturze odpowiedniej.

3. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienne, że w wypadku prowadzenia reakcji na drodze suchej miesza się uprzednio z reaktywami ciało, mogące wytwarzać pod wpływem ogrzewania niezbędne środowisko odtleniające.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, znamienne, że odzyskiwanie materiału odtleniającego zachodzi przy jednoczesnem stężeniu otrzymanego siarczku.

5. Zastosowanie sposobu według zastrz. 1, do otrzymywania związków siarkowych, używanych jako takie, przed przejściem produktów pośrednich w siarczki.

**S-té Nationale d'Industrie
Chimique en Belgique (Société Anonyme).**

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.