



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.03.77 (P. 196427)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 11.09.78

Opis patentowy opublikowano 15.09.1980

Int. Cl.²

C01B 19/00

C01B 17/02

CZYŚCIELNIA

Urząd Patentowy
P. 196427 (1977)

Twórcy wynalazku: Tadeusz Wolski, Tadeusz Dzido, Zdzisław Kozak

Uprawniony z patentu: Akademia Medyczna, Lublin (Polska)

Sposób otrzymywania stałego roztworu siarki w selenie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stałego roztworu siarki w selenie o składzie odpowiadającym wzorowi SeS_2 lub zbliżonym do tego składu nazywanego także sulsenem nadającego się zwłaszcza do stosowania jako komponent mydeł, szamponów lub środków leczniczych.

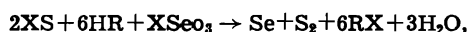
Sposób otrzymywania sulsenu znany jest z opisu patentowego ZSRR nr 125797 oraz opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2694669. Opisane metody polegają na działaniu siarkowodoru lub siarczku sodu na wodne roztwory kwasu selenawego w kwaśnym środowisku. Proces prowadzono w stosunkowo niskich temperaturach 5–7°C, a powstały osad oddzielano przez odsączenie i przemycano wodą.

Te znane metody posiadają jednak szereg niedogodności, z których najważniejszą jest trudność rozdzielania wytrąconego osadu od roztworu. Wynika to z tworzenia się w trakcie wytrącania roztworów koloidalnych, które przy filtracji przechodzą przez sączki, a ponadto są nietrwałe. Roztwory koloidalne tworzą się również w trakcie przemycania osadów znanymi sposobami. Inną niedogodnością jest zmiana własności w czasie suszenia uzyskanych osadów oraz ich ciągliwa konsystencja po wysuszeniu nie pozwalająca na rozdrabnianie produktu.

Sposób według wynalazku usuwa opisane niedogodności, pozwalając jednocześnie na uzyskanie

2

stechiometrycznej ilości produktu wynikającej z reakcji:



w której X oznacza wodór 2H^+ , metal alkaliczny lub ziem alkalicznych Me^{+} lub 2Me^{+} , względnie jon MeH^+ , przy czym wszystkie symbole X w jednej reakcji mogą mieć jednakowe znaczenie, bądź różne według podanych możliwości, natomiast R oznacza resztę kwasową kwasu organicznego.

Istotą sposobu według wynalazku jest prowadzenie reakcji zgodnie z podanym schematem to jest w obecności kwasu organicznego, korzystnie octowego i w polarnych rozpuszczalnikach niewodnych o wysokich stałych dielektrycznych, korzystnie w metanolu lub etanolu lub ich mieszaninach z wodą. Ilość kwasu organicznego stosowanego w reakcji według wynalazku powinna być nieco wyższa od stechiometrycznego stosunku wynikającego z podanej reakcji.

Proces wytrącania sulsenu prowadzi się w zakresie temperatur 5–10°C, a uzyskany osad po oddzieleniu przemycany jest korzystnie kilkakrotnie rozpuszczalnikami niewodnymi, najlepiej metanolem lub etanolem. Zastosowanie kwasu organicznego jako odczynnika zakwaszającego środowisko, ułatwia przebieg wytrącania produktu na skutek powolnej reakcji stosowanego siarczku z tym

kwasem. Powstająca jako produkt uboczny sól kwasu organicznego działa jednocześnie jako mieszanina buforowa.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie osadu, który szybko ulega koagulacji, daje się bardzo dobrze sączyć i przemywać. Ilość tworzącego się osadu jest prawie równa ilości teoretycznie wyliczonej. Wynalazek zostanie bliżej wyjaśniony na przykładach.

Przykład I. Do kolby trójszyjnej o pojemności 2 l umieszczonej w mieszaninie chłodzącej i zaopatrzonej w mieszkadło, termometr oraz wkraplacz, dodano 30,2 g kwaśnego seleninu sodowego rozpuszczając go w mieszaninie 100 ml kwasu octowego lodowatego i 400 ml wody destylowanej. Następnie z wkraplacza dodawano roztwór zawierający 96 g siarczku sodu dziesięciowodnego rozpuszczonego w 800 ml metanolu i 400 ml wody. Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w stałej temperaturze 4—6° C.

Siarczek sodu dodawano w taki sposób, by temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła podanego zakresu. W trakcie dodawania siarczku sodu wytrącał się żółto-pomarańczowy osad siarsenu. Po zakończeniu wkraplania, wytrącony osad odsączano na lejku Büchnera, stosując pompkę wodną, następnie przemywano metanolem do zaniku reakcji na kwas octowy.

Po wysuszeniu w temperaturze pokojowej, otrzymano 28,3 g żółto-pomarańczowego osadu, co stanowi 99% wydajności teoretycznej.

Przykład II. Do kolby trójszyjnej, dodano roztwór kwaśnego seleninu sodu w ilości i składzie rozpuszczalnika jak w przykładzie I, nato-

miast z wkraplacza dodawano 96 g siarczku sodowego dziesięciowodnego, rozpuszczonego w mieszaninie składającej się z 800 ml sulfotlenku dwumetylowego i 400 ml wody destylowanej. Dozowanie roztworu siarczku sodu prowadzono tak, by temperatura mieszaniny reakcyjnej wynosiła 5—7° C. Po przemyciu metanolem i wysuszeniu otrzymano 28,2 g siarsenu w postaci żółto-pomarańczowego osadu. Wydajność reakcji wynosiła 98,6% wydajności teoretycznej.

Sposób według wynalazku posiada dodatkowo tę zaletę, że dzięki wysokiej zdolności rozpuszczania się siarkowodoru w polarnych rozpuszczalnikach organicznych, nie ulatnia się on ze środowiska reakcji do otoczenia i osiąga się przez to wysoką wydajność produktu końcowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stałego roztworu siarki w selenie przez działanie siarkowodorek lub siarczkiem metalu alkalicznego na kwas selenawy lub jego sole **znamienny tym**, że proces prowadzi się w środowisku rozpuszczalników niewodnych o wysokich stałych dielektrycznych lub ich mieszaninach z wodą, korzystnie w metanolu lub etanolu z dodatkiem kwasu organicznego, korzystnie kwasu octowego, w stosunku molowym nieco wyższym od stechiometrycznego.

2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że otrzymany osad przemywa się korzystnie kilkakrotnie polarnym rozpuszczalnikiem niewodnym, najlepiej metanolem lub etanolem.