

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

65179

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12i, 17/64

Zgłoszono: 31.VII.1968 (P 128 409)

MKP C01b 17/64

Pierwszeństwo _____

Opublikowano: 25.V.1972



Współtwórcy wynalazku: Romuald Bogoczek, Zbigniew Wałaszek, Wiesław Szeja, Marian Wiluś, Jerzy Płachta, Janusz Krawczyk, Lechosław Rurański

Współwłaściciele patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego, Gliwice (Polska) Zakłady Elektrochemiczne „Ząbkowice”, Ząbkowice Będzińskie (Polska)

Sposób otrzymywania trwałego tiosiarczanu amonowego, ewentualnie zawierającego tiosiarczan sodowy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania trwałego tiosiarczanu amonowego ewentualnie zawierającego tiosiarczan sodowy w postaci roztworu wodnego, albo produktu krystalicznego. Produkty te posiadają zastosowanie jako szybko działające utrwalacze fotograficzne.

Znany jest sposób otrzymywania roztworów tiosiarczanu amonowego na przykład z opisu patentowego NRD 56770 przez konwersję tiosiarczanu sodowego lub jego koncentratów przeprowadzoną na żywicach kationowymiennych. Znany jest również sposób otrzymywania produktu krystalicznego przez odparowanie roztworu tiosiarczanu amonowego pod zmniejszonym ciśnieniem.

Stwierdzono, że zarówno krystaliczny tiosiarczan amonowy jak i jego roztwory niezależnie zresztą od sposobu jakim zostały wytworzone, wykazują ograniczoną trwałość. Tiosiarczan amonowy przechowywany przez czas dłuższy w naczyniach otwartych lub niehermetycznie zamkniętych w temperaturze normalnej a znacznie szybciej w temperaturze podwyższonej traci na zawartości jonu amonowego przy czym wydzieła się siarka. Powoduje to mętnienie jego roztworów i złą rozpuszczalność produktu krystalicznego. Przyczyną tego jest tak zwane „wietrzenie” tiosiarczanu amonowego a więc jego hydroliza z odgazowywaniem amoniaku.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie roztworów tiosiarczanu amonowego nie mętniejących nawet przez czas bardzo długi, oraz kryszta-

2

łów rozpuszczających się klarownie nawet po długotrwałym magazynowaniu.

Otrzymane roztwory tiosiarczanu amonowego wykazują znaczną trwałość również w czasie odparowywania dokonywanego w celu wykrystalizowania produktu. Zagęszczanie takich roztworów może się więc odbywać w wyższej temperaturze i przy mniejszym podciśnieniu niż w przypadku roztworów niestabilizowanych, przy czym nie następuje wydzielanie się siarki i otrzymany produkt krystaliczny charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością.

W sposobie według wynalazku do roztworu tiosiarczanu sodowego lub jego koncentratów dodaje się niewielkie ilości soli sodowych lub potasowych słabych lotnych kwasów nieorganicznych i następnie po rozpuszczeniu się tych soli otrzymany roztwór poddaje się wymianie jonowej. Sole sodowe lub potasowe wymienionych kwasów, przechodząc wraz z tiosiarczanem sodowym przez kationitowe złoża w postaci amonowej, ulegają konwersji na sole amonowe. Sole te wykazują niewspółmiernie wyższą prężność par amoniaku niż tiosiarczan amonowy.

W warunkach wietrzenia, rozkładają się w pierwszej kolejności właśnie sole amonowe słabych, lotnych kwasów nieorganicznych, co znacznie opóźnia hydrolizę tiosiarczanu amonowego, a tym samym jego rozkład. Różnica w prężności par wymienionych stabilizatorów w porównaniu z tiosiarczanem

amonowym jest tak znaczna, że wystarczy już 0,01—2% wagowych stabilizatora, aby uzyskać trwałe tiosiarczan amonowy. Przy tak niskiej zawartości nie stanowią one zanieczyszczeń produktu, co mogłoby przeszkadzać w jego stosowaniu do celów fotograficznych.

W sposobie według wynalazku przygotowuje się wodny roztwór tiosiarczanu sodowego lub jego koncentratów pochodzących z tak zwanej soli sumarycznej stanowiącej uboczny produkt przy odsiarczaniu gazu koksowniczego metodą „Thylox”, z dodatkiem 0,01—2,0% soli sodowych lub potasowych słabych, lotnych kwasów nieorganicznych takich jak na przykład węglan, kwaśny węglan, siarczyn, kwaśny siarczyn, siarczek, kwaśny siarczek, tych metali pojedynczo lub w mieszaninie. Tak przygotowany roztwór przeprowadza się przez złożę kationitowe w postaci amonowej.

Eluat odbiera się w co najmniej dwóch frakcjach, z których pierwsza stanowi stabilizowany roztwór tiosiarczanu amonowego a druga stabilizowany roztwór mieszaniny tiosiarczanu amonowego z tiosiarczanem sodowym. Poszczególne frakcje poddaje się zagęszczeniu przez odparowanie, przy czym wydziela się krystaliczny stabilizowany tiosiarczan amonowy, albo stabilizowana krystaliczna mieszanina tiosiarczanu amonowego z tiosiarczanem sodowym.

Przykład. 500 g tiosiarczanu sodowego rozpuszcza się w 500 ml wody i do otrzymanego roztworu dodaje się po jednym gramie kwaśnego węglanu sodowego, siarczynu sodowego i kwaśnego siarczku sodowego. Roztwór tiosiarczanu sodowego zawierający rozpuszczone sole przepuszcza się z szybkością 10 ml/min przez kolumnę wypełnioną amonową postacią żywicy kationitowej o nazwie Wofatit CP, o średnicy 4,5 cm i wysokości 40 cm, przy czym złożę żywiczne sięga do wysokości 30 cm kolumny. Odbiera się trzy frakcje. Pierwsza 200-mlitrowa frakcja, zawiera wyłącznie tiosiarczan amonowy ze stabilizatorami.

W celu sprawdzenia trwałości otrzymanego roztworu tiosiarczanu amonowego próbkę tego roztworu ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze

95°C w stożkowej kolbie otwartej. Badany roztwór jest klarowny. Roztwór testowy nie zawierający stabilizatora mętnieje już po 1/2 godzinie. Drugą próbkę tego roztworu zagęszcza się w temperaturze 60°C do krystalizacji, po czym odsącza się krystaliczny stabilizowany tiosiarczan amonowy, który jest dobrze rozpuszczalny w wodzie.

W celu sprawdzenia trwałości krystalicznego produktu na wpływy podwyższonej temperatury, zamkniętą próbkę tiosiarczanu amonowego ogrzewa się przez 12 godzin w temperaturze 95°C, następnie rozpuszcza się ją w wodzie i otrzymuje klarowny roztwór.

Testowa próbka nie zawierająca stabilizatora po rozpuszczeniu w wodzie mętnieje. Druga frakcja około 300 ml stabilizowanego eluatu odebrana z kolumny, zawierała obok tiosiarczanu amonowego również tiosiarczan sodowy. Wykazuje ona podobną trwałość na przechowywanie w podwyższonej temperaturze co frakcja pierwsza. Trzecia frakcja w ilości około 350 ml powstała głównie na skutek przemycia kolumny jonitowej wodą. Zawierała ona resztki tiosiarczanu sodowego. Zastosowano ją w charakterze rozpuszczalnika dla następnej szarży tiosiarczanu sodowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania trwałego tiosiarczanu amonowego ewentualnie zawierającego tiosiarczan sodowy na drodze jonowymiennej konwersji roztworu tiosiarczanu sodowego **znamienny tym**, że do roztworu tiosiarczanu sodowego przed poddaniem go wymianie jonowej wprowadza się 0,01—2% wagowych soli sodowych lub potasowych słabych, lotnych kwasów nieorganicznych, po czym z roztworu tiosiarczanu amonowego ewentualnie zawierającego tiosiarczan sodowy wykrystalizowuje się w znany sposób produkt krystaliczny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako sole sodowe lub potasowe słabych, lotnych kwasów nieorganicznych stosuje się sole kwasu węglowego siarkawego lub siarkowodorowego.