



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 28. III. 1966 (P 113 730)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20. I. 1968

Kl. 12 n, 39/00

MKP C 01 g 39/00

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Panajotis Papageorgios, inż. Marian
Płonka, mgr inż. Władysław Walczak

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

Sposób otrzymywania molibdenianu amonowego o wysokim stopniu czystości

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania molibdenianu amonowego o wysokim stopniu czystości, zwłaszcza spektralnie czystego, do potrzeb analizy widmowej, oraz do precyzyjnych prac badawczych i technologicznych w szczególności w zakresie techniki półprzewodnikowej i innych dziedzin fizyki ciała stałego. Molibdenian amonowy stosowany zwykle do analiz chemicznych nie nadaje się do potrzeb analizy spektralnej i do precyzyjnych badań i prac w zakresie fizyki ciała stałego, ponieważ zawiera jeszcze niepożądane zanieczyszczenia, zwłaszcza metale ciężkie w ilościach rzędu 0,001% wagowych oraz magnez i metale ziem alkalicznych rzędu 0,02% wagowych. Dotychczas nie otrzymywano molibdenianu amonowego o wysokim stopniu czystości, zwłaszcza o czystości spektralnej, przez usuwanie w jednej operacji wszystkich zanieczyszczeń zawartych w surowcu oczyszczanym. Znałe jest natomiast fragmentaryczne oczyszczanie molibdenianu amonowego, na przykład od metali ciężkich za pomocą siarczku amonowego (CA. 1960, 12508d) lub dwuetylodwutio-karbaminianu (C.A. 1961, 3255h).

Sposób według wynalazku opiera się na stwierdzeniu, że świeżo wytworzone produkty hydrolizy soli cyny adsorbują z roztworów molibdenianu amonowego wielowartościowe jony metaliczne, zwłaszcza jony metali ciężkich.

Sposobem według wynalazku wprowadza się do roztworu lub wytwarza w roztworze molibdenianu

2

amonowego zawiesinę produktów hydrolizy soli cyny, którą po koagulacji i opadnięciu oddziela się wraz z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami znanymi sposobami, zwłaszcza przez dekantację lub filtrację roztworu. Z oczyszczonego roztworu wydziela się krystaliczny molibdenian amonowy znanymi sposobami, zwłaszcza przez dodanie niższych alkoholi, takich jak metanol, etanol itp., oddziela wytrącone kryształy i suszy.

10

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do oczyszczania molibdenianu amonowego, wstępnie oczyszczonego na przykład na drodze wytrącania z roztworu molibdenianu kwasu molibdenowego i ponowne rozpuszczenie kwasu w amoniaku. Wstępne oczyszczanie przyspiesza znacznie proces oczyszczania sposobem według wynalazku i zmniejsza poważnie niezbędną ilość produktów hydrolizy soli cyny do ilości mniejszych niż 0,5% wagowych cyny w stosunku do wyjściowego molibdenianu amonowego. Przy stosowaniu sposobu według wynalazku otrzymuje się molibdenian amonowy o tak wysokiej czystości, że analiza przy pomocy spektrofotografu 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, wykazuje najwyżej obecność słabo widocznych ostatnich linii widmowych krzemu, magnezu i wapnia. Przez powtórzenie sposobu oczyszczania według wynalazku

15

20

25

30

można uzyskać produkt o jeszcze wyższej czystości.

Przykład. 18,0 litrów wody odmineralizowanej za pomocą mieszaniny mocnego kationitu i mocnego anionitu, miesza się z 7,5 kg technicznego molibdenianu amonowego i 2,0 l wody amoniakalnej, otrzymanej z amoniaku, oczyszczonego znanym sposobem na wielu płuczkach. Po rozpuszczeniu kryształów odsącza się części stałe a do roztworu dodaje, stale mieszając, 65%-owy kwas azotowy, spektralnie czysty, aż do uzyskania $\text{pH} = 1$, na co zużywa się około 6,5 kg kwasu.

Wytrącony kwas molibdenowy odsącza się, przeemywa 5 litrami wody odmineralizowanej i 3 litrami metanolu, rozpuszcza otrzymany kwas molibdenowy w 15 litrach wody amoniakalnej i 2 litrach wody odmineralizowanej.

Do uzyskanego roztworu molibdenianu amonowego dodaje się, mieszając, świeżą zawiesinę związków cyny, sporządzoną przez rozpuszczenie mieszaniny 40 g siarczynu cynawego, spektralnie czystego i 10 ml kwasu siarkowego, gatunek „chemicznie czysty”, w 200 ml wody odmineralizowanej i następne rozcieńczenie wodą odmineralizowaną do objętości 1 litra i dodania 25 ml wody utlenionej, gatunek p.p.

Po 24 godzinach odsącza się skoagulowany osad związków cynowych wraz z zanieczyszczeniami i dodaje mieszając do przesączu 19 litrów przedestylowanego metanolu, odsącza wytrącone kryształy molibdenianu amonowego, przeemywa 2 litrami przedestylowanego metanolu i suszy w temperaturze 70°C , aż do zaniku zapachu metanolu.

Otrzymuje się 5 kg molibdenianu amonowego, który 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-cio milimetrowej spektralnie czystej grafitowej elektrodzie nośnej, z kalibro-

wanym kraterkiem i płasko ściętą przeciwelektrodą przy przerwie analitycznej 4 mm i naważce analizowanej próbki 20 mg, w czasie ekspozycji 60°sek . na płycie graficznej Spektralplatte Blau Rapid nie wykazuje obecności ostatnich linii widmowych następujących pierwiastków:

Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, K, Li, Mn, Na, Nb, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Rb, Re, Ro, Ru, Sb, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Ti, Tl, V, W Zn, Zr.

W widmie występują jedynie słabo widoczne linie widmowe następujących pierwiastków:

Si	— 2516,123 Å,	2881,578 Å,	—
Mg	— 2795,53 Å,	2802,695 Å,	2852,129 Å
Ca	— 3933,666 Å,	3968,468 Å,	4226,728 Å

Przy zastosowaniu metod chemicznych czulszych od analizy spektralnej, stwierdzono że w otrzymanym molibdenianie amonu

25	zawartość ołowiu	nie przekracza $5 \cdot 10^{-30}\%$
	„ żelaza	„ „ $1 \cdot 10^{-40}\%$
	„ cynku	„ „ $5 \cdot 10^{-30}\%$
	„ miedzi	„ „ $1 \cdot 10^{-50}\%$
	„ bizmutu	„ „ $5 \cdot 10^{-50}\%$
30	„ fosforu	„ „ $1 \cdot 10^{-40}\%$
	„ arsenu	„ „ $1 \cdot 10^{-40}\%$

Zastrzeżenie patentowe

35 Sposób otrzymywania molibdenianu amonowego o wysokim stopniu czystości przez usuwanie zanieczyszczeń z roztworu molibdenianu amonowego na drodze adsorpcji, **znamienny tym**, że adsorpcję zanieczyszczeń prowadzi się na świeżo wytrąconej zawieszynie produktów hydrolizy soli cyny.