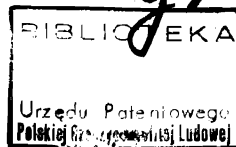


3 listopada 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3984.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

Kl. 12 m.

12 m 27/00

Sposób rozdziału mieszaniny związków hafnu i cyrkonu.

Zgłoszono 29 października 1924 r.

Udzielono 20 stycznia 1926 r.

Pierwszeństwo: 12 grudnia 1923 r. (Niderlandy).

Celem niniejszego sposobu jest rozdział mieszaniny związków hafnu i cyrkonu. Wiadomo, że można fosforany, fosforyny, arseniany, arseniny, antymoniany lub antymoniny hafnu i cyrkonu w ośrodkach, zawierających wolny kwas fluorowodorowy, przeprowadzić w rozpuszczalne związki hafnu i cyrkonu. Jeśli np. wyjdziemy z mieszaniny ortofosforanu hafnowego i ortofosforanu cyrkonowego, to zapomocą kwasu fluorowodorowego można przeprowadzić te ortofosforany w sprzężone, rozpuszczalne kwasy hafnowe i cyrkonowe. W tym wypadku anjon tych sprzężonych kwasów zawiera oczywiście fosfor, fluor i hafn, względnie cyrkon.

Te kwasy sprzężone można otrzymywać nie tylko przez dodanie kwasu fluorowodorowego do ortofosforanów hafnu lub cyrkonu, ale także dodając kwasu fluorowodo-

rowego i fosforowego lub wogóle płynu, zawierającego wolny kwas fluorowodorowy i wolny kwas fosforowy, do rozpuszczalnych soli hafnu lub cyrkonu.

W podobny sposób można otrzymać sprzężone kwasy wywodzące się od meta- i pyro-fosforanów, fosforynów, arsenianów, arseninów, antymonianów i antymoninów hafnu i cyrkonu. Oczywiście jest jednak, że można te sprzężone kwasy otrzymywać także wieloma, tutaj specjalnie nie wymienionymi, drogami.

Podstawiając katjon sprzężonych kwasów metalami, otrzymuje się sole tych kwasów sprzężonych. Sole te można otrzymać np. przez zobojętnienie kwasów sprzężonych przy pomocy zasady. Można dojść do soli tych kwasów sprzężonych także w ten sposób, że się fosforany, fosforyny, arseniany,

arseniny, antymoniany i antymoniny hafnu i cyrkonu w kwaśnym roztworze traktuje fluorkiem, np. dwufluorkiem.

Poniżej omawiane kwasy sprzężone i ich sole określać się będzie jako: sprzężone związki, które dadzą się otrzymać przez dodanie kwasu fluorowodorowego do mieszaniny fosforanów, fosforynów, arsenianów, arseninów, antymonianów lub antymoninów hafnu i cyrkonu.

Podług niniejszego wynalazku rozdziela się związki hafnu i cyrkonu wychodząc bądź to od sprzężonych kwasów, które dają się otrzymać przez dodanie kwasu fluorowodorowego do mieszaniny fosforanów, fosforynów, arsenianów, arseninów, antymonianów lub antymoninów hafnu i cyrkonu, bądź od soli wymienionych kwasów sprzężonych. Rozdzielenie odbywa się wtedy drogą zwykłego strącenia lub odpowiednim sposobem, jak np. frakcjonowana krystalizacja, frakcjonowane strącanie i t. d.

Kilka przykładów niech objaśni sposób, który jest przedmiotem niniejszego wynalazku. Należy nadmienić, że procenty hafnu podane przy omawianiu przykładów odnoszą się do sumy obecnych metali hafnu i cyrkonu. Jeśli więc podano, że mieszanina np. fosforanów hafnu i cyrkonu zawiera 12% hafnu, to ma to znaczyć, że ilości hafnu i cyrkonu zawarte w tej mieszaninie stoją do siebie w stosunku 12 : 88.

Przykład I. Jeśli się roztwór mieszaniny kwasów sprzężonych, zawierających hafn, którą się otrzymało wychodząc z ortofosforanów hafnu i cyrkonu, a która to mieszanina zawiera 12% hafnu, odparuje do tego stopnia, że połowa sprzężonego kwasu wykryształizuje się, to frakcja krystaliczna zawierać będzie około 16% hafnu, podczas kiedy w ługach macierzystych zawarte będzie tylko około 8% hafnu.

Przykład II. Sole amonowe sprzężonych kwasów, które otrzymano, wychodząc z ortofosforanów hafnu i cyrkonu, można otrzymać bądź to przez zobojętnienie tych sprzę-

żonych kwasów amonjakiem, albo też węglanem amonowym, bądź też przez dodanie mieszaniny ortofosforanów hafnu i cyrkonu do roztworu dwufluorku amonowego. Jeśli się tak otrzymanemu roztworowi soli amonowych, zawierającemu 12% hafnu, pozwoli wykryształizować do jednej trzeciej, to otrzymane kryształy zawierać mogą do 24% hafnu; jeśli potem ługi pokryształiczne wykryształizują jeszcze do połowy obecnych w nich związków, to kryształy tej drugiej frakcji zawierać mogą do 8% hafnu, podczas kiedy ługi pokryształiczne zawierają jeszcze tylko około 3% hafnu.

Przykład III. Związek hafnowy, który z pośród soli amonowych sprzężonych kwasów, otrzymanych sposobem wychodzącym z ortofosforanów hafnu i cyrkonu, jest najmniej rozpuszczalny, zbiera się przy roztworze soli litowych, zawierającym około 12% hafnu w ługach pokryształicznych. Obie zresztą sole litowe dość trudno się rozpuszczają, tak że można je otrzymać nietylko przez zobojętnienie sprzężonych kwasów, lecz także przez strącenie soli amonowych, lub innych rozpuszczalnych soli tych kwasów sprzężonych, zapomocą np. chlorku litowego. Jeśli znów wyjdzie się z mieszaniny zawierającej 20% hafnu i przeprowadziwszy ją w sole litowe kwasów sprzężonych, pozwoli jej wykryształizować się do jednej trzeciej tych soli, to okazuje się, że kryształy tak otrzymane zawierają tylko około 3% hafny.

Przykład IV. Sole barowe kwasów sprzężonych, otrzymanych sposobem wychodzącym z ortofosforanów hafnu i cyrkonu, są bardzo trudno rozpuszczalne i dadzą się otrzymać przez podwójną wymianę pomiędzy rozpuszczalnymi solami tych kwasów sprzężonych a jakimś rozpuszczalnym związkiem barowym np. wodorotlenkiem barowym. Po jednokrotnem wykryształizowaniu z roztworu, zawierającego 12% hafnu, okazuje się, że ługi pokryształiczne są niemal zupełnie wolne od hafnu.

Przykład V. Sól pirydynowa kwasów sprzężonych, otrzymanych sposobem wychodzącym z ortofosforanów hafnu i cyrkonu, da się otrzymać przez dodanie pirydyny do tych kwasów. Wykazało się, że powstające tą drogą sole są bardzo dobrze rozpuszczalne i że przy roztworze, zawierającym około 12% hafnu, związek hafnowy zbiera się w ługach pokrystalicznych. Wychodząc z mieszaniny związku hafnowego i cyrkonowego zawierającej 12% hafnu, otrzymuje się po wykryształizowaniu jednej czwartej z roztworu soli pirydynowych, frakcję krystaliczną, której zawartość hafnu wynosi około 6%.

Przykład VI. W przeciwieństwie do dotychczas opisanych przykładów, w których wychodziło się z ortofosforanów hafnu i cyrkonu, poniższy przykład wychodzi z ortoarsenianu hafnu i cyrkonu, i jeśli się utworzy ze sprzężonych soli wywodzących się z ortoarsenianów hafnu i cyrkonu, ich sole amonowe, okaże się przy roztworze tych soli amonowych, zawierającym około 3% hafnu, że związek hafnowy zbiera się w ługach pokrystalicznych. Wychodząc z roztworu mieszanin, zawierających pierwotnie 3% hafnu i pozwoiliwszy wykryształizować się dwum trzecim soli amonowych, otrzymuje się frakcję krystaliczną, która jest prawie zupełnie wolna od hafnu, podczas kiedy ługi pokrystaliczne zawierają około 8% hafnu.

Powtarzając kryształizację można przy wszystkich tych przykładach powiększać coraz bardziej procent hafnu względnie cyrkonu poszczególnych frakcyj.

Analiza chemiczna wykazuje, że w tych związkach sprzężonych przypada na jedną drobinę ZrO_2 jedna drobina P_2O_5 , natomiast w ortofosforanach, tak jak się je otrzymuje przy strącaniu związku hafnu lub cyrkonu kwasem ortofosforowym, znajduje się przeważnie nieco mniej aniżeli jedna drobina P_2O_5 na jedną drobinę ZrO_2 . Wobec tego powstają zapewne przy tworzeniu się związków sprzężonych z tych ortofosforanów prócz tych sprzężonych związków jeszcze

inne połączenia hafnu względnie cyrkonu, które zawierać będą mało fosforu, lub nawet wcale go nie będą zawierały. Możliwe jest także, że przy przekryształizowywaniu związków sprzężonych, ulegają one częściowo rozkładowi z powodu hydrolizy. Kiedy np. poddaje się sole amonowe kwasów sprzężonych hafnu i cyrkonu frakcjonowanej kryształizacji celem ich rozdzielania, pojawić się mogą skutkiem hydrolizy także hafnofluorki amonu, względnie cyrkonofluorki amonu. Okazało się, że rozdzielanie sprzężonych związków hafnu i cyrkonu przez obecność tych uboższych w fosfor związków nie jest utrudnione; zresztą można je w bardzo prosty sposób chemiczny usunąć.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozdziału związków cyrkonu i hafnu, znamieny tem, że wychodzi się bądź od sprzężonych kwasów, które dadzą się otrzymać przez dodanie kwasu fluorowodorowego do mieszaniny fosforanów, fosforynów, arsenianów, arseninów, antymonianów, lub antymoninów hafnu i cyrkonu, bądź też od soli wymienionych sprzężonych kwasów.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że wychodzi się od soli alkalicznych wymienionych w zastrz. 1 sprzężonych kwasów.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny tem, że wychodzi się od soli amonowych sprzężonych kwasów wymienionych w zastrz. 1.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamieny tem, że wychodzi się od sprzężonych kwasów, które dadzą się otrzymać przez dodanie kwasu fluorowodorowego do mieszaniny ortofosforanów cyrkonu i ortofosforanów hafnu, lub od soli tych sprzężonych kwasów.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Zastępca: W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.