

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 98252

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 26.11.75 (P. 185058)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 20.11.76

Opis patentowy opublikowano: 15.03.1979

MKP C01b 35/00

Int. Cl.² C01B 35/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Cecylia Miksiewicz, Maria Woźniak
Uprawniony z patentu: Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe
Polskie Odczynniki Chemiczne,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania roztworów kwasu fluoroborowego i fluoroboranów metali

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokoprocentowych roztworów kwasu fluoroborowego i/lub fluoroboranów metali o wysokim stopniu czystości. Związki te stosowane przykładowo w mikroelektro-nice muszą być wysokiej czystości i o odpowiedniej zawartości substancji podstawowej.

W znany sposób kwas fluoroborowy otrzymuje się przez roztwarzanie stałego kwasu ortoborowego w 40% wodnym roztworze kwasu fluorowodorowego i następnie oddzielenie nadmiaru kwasu ortoborowego od otrzymanego roztworu. Roztwór ten zawiera zaledwie do 36% wagowych kwasu fluoroborowego. Stąd, jego użycie w kąpeli galwanicznej powoduje jej znaczne rozcieńczenie.

Inny znany sposób otrzymywania tego kwasu polega na wprowadzeniu do fluorku wapniowego roztworu kwasu siarkowego i kwasu borowego. Otrzymany roztwór kwasu fluoroborowego, po wstępnym oczyszczeniu od siarczanów, wymaga dalszego specjalnego oczyszczania, przykładowo na złożach jonitowych.

Fluoroborany metali otrzymuje się z kwasu fluoroborowego wytworzonego wyżej opisanymi sposobami, przez roztwarzanie w nim odpowiednich tlenków metali na przykład PbO, CuO, ZnO, SnO. Otrzymuje się tu nisko procentowe roztwory fluoroboranów odpowiedniego metalu.

Fluoroboran cynawy, według opisów patentowych USA nr 2145798, 2673837 i Francji nr 1199639 otrzymuje się przez rozpuszczenie w kwasie fluoroborowym zasadowego węglanu miedziowego, lub tlenku miedziowego i następnie wypieranie cyną miedzi z powstałego miedziowego fluoroboranu. Wadami tego sposobu są duże straty cyny i powstawanie dużej ilości odpadkowego szlamu miedzi.

Znane jest także z opisów patentowych Wielkiej Brytanii nr 1036517 i Francji nr 1389816 otrzymywanie fluoroboranu cynawego z kwasu fluoroborowego w elektrolizerze z anodą cynową i katodą rtęciową. Opis patentowy USA nr 3432256 podaje sposób otrzymywania fluoroboranu cynawego w reakcji cyny metalicznej z 30–70% roztworem kwasu fluoroborowego w temperaturze 60–100°C przy jednoczesnym przepuszczaniu przez roztwór 0,5 mola tlenu na każde 2 mole rozpuszczonej cyny.

Roztwór fluoroborowy zawierający więcej niż 1% wagowy Sn^{4+} reaguje z metaliczną cyną w temperaturze wrzenia roztworu do chwili osiągnięcia w roztworze zawartości Sn^{4+} poniżej 1% wagowego, w stosunku do ogólnej zawartości cyny w roztworze. Otrzymany roztwór odparowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem w atmosferze beztlenowej do stężenia 50% wagowych fluoroboranu cynawego.

Otrzymane znanymi sposobami roztwory fluoroboranu cynawego są mało stabilne. Ulegają one szybkiemu zmętnieniu w wyniku wytrącania się trudnorozpuszczalnych zasadowych związków cyny.

Celem wynalazku jest znalezienie prostego sposobu otrzymywania możliwie wysokoprocentowych roztworów kwasu fluoroborowego i/lub fluoroboranów metali o wysokim stopniu czystości i stabilności.

Okazało się, że cel ten można osiągnąć roztwarzając w kwasie fluorowodorowym – w przypadku otrzymywania kwasu fluoroborowego produkty odwodnienia kwasu ortoborowego w około 5,5 molowym nadmiarze w stosunku do stechiometrii – a w przypadku otrzymywania fluoroboranów metali jednocześnie odpowiednie rozpuszczalne związki metalu, po czym odfiltrowuje osad powstałego kwasu ortoborowego, a roztwór kwasu fluoroborowego lub fluoroboranu metalu przerabia się znanymi sposobami.

Celem otrzymania roztworów o jeszcze wyższej zawartości tych związków dodaje się dalsze ilości produktów odwodnienia kwasu borowego. Jako produkty odwodnienia stosuje się korzystnie kwasy: metaborowy i pyroborowy, tlenek borowy i/lub ich mieszaniny.

Produkty odwodnienia kwasu borowego można dodawać także do rozcieńczonych roztworów fluoroboranów metali, korygując jednocześnie zawartość wolnego kwasu przez dodanie fluorków odpowiednich metali.

Stosując w syntezie kwasu fluoroborowego, oraz fluoroboranów metali produkty odwodnienia kwasu borowego, uzyskuje się produkty o zawartości wyższej w porównaniu do produktów otrzymanych sposobami znanymi, i co ważne uzyskuje się je o wysokim stopniu czystości i stabilności.

Szczegółowo sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

Przykład I. Do 306,6 g 50% roztworu kwasu fluorowodorowego dodano 84,1 g kwasu metaborowego. Do powstałego roztworu dodano 241 g kwasu metaborowego i filtrowano roztwór. Zawartość wolnego kwasu borowego w otrzymanym kwasie fluoroborowym skorygowano, dodając na każde 10 g produktu 2 g kwasu fluorowodorowego. Wydajność procesu wynosiła 90% teoretycznej. Otrzymany roztwór wodny kwasu fluoroborowego zawierał w % wagowych: 53% HBF_4 i poniżej 2,5% H_3BO_3 , 0,02% H_2SiF_6 , $2 \cdot 10^{-4}\%$ Ni, Zn, Cu, SO_4^{2-} , $1 \cdot 10^{-5}\%$ Pb, $2 \cdot 10^{-3}\%$ Fe, Cl.

Przykład II. Do syntezy fluoroboranu cynawego użyto 134,7 g SnO , 87,66 g HBO_2 i 160 g H_2F_2 . Po przereagowaniu przesączono z dodatkiem węgla aktywnego. Otrzymano dobrze stabilny produkt o zawartości 52% substancji podstawowej. Do tego roztworu na każde jego 10 g wprowadzono 6 g kwasu metaborowego. Całość wymieszano i oddzielono od roztworu osad kwasu borowego. Otrzymano 60% roztwór fluoroboranu cynawego o dobrej stabilności. Zawartość wolnego kwasu w roztworze fluoroboranu cynawego skorygowano dodając fluorku cynawego.

Przykład III. Fluoroboran miedziowy otrzymano z 79,57 g CuO , 87,66 g HBO_2 i 160 g H_2F_2 . Po przereagowaniu roztwór przesączono z węglem aktywnym. Otrzymany produkt zawierał 50% substancji podstawowej. Do tego roztworu, na każde jego 10 g wprowadzono 6 g kwasu metaborowego. Po wymieszaniu całości oddzielono od roztworu osad kwasu borowego. Otrzymano 58% roztwór. Zawartość wolnego kwasu w roztworze fluoroboranu skorygowano dodając fluorku miedziowego.

Przykład IV. Podobnie jak w przykładzie III otrzymano fluoroboran ołowiu, używając 223,21 PbO , 160 g H_2F_2 i 87,66 g HBO_2 . Po przesączeniu z węglem aktywnym otrzymany produkt zawierał około 48% podstawowej substancji. Po wprowadzeniu, na każde jego 10 g, 6 g kwasu metaborowego oddzielono roztwór od osadu. Roztwór zawierał około 56% podstawowej substancji. Zawartość wolnego kwasu w roztworze fluoroboranu ołowiu skorygowano dodając fluorku ołowiu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania kwasu fluoroborowego przez reakcję kwasu fluorowodorowego ze związkami borowymi i fluoroboranów metali przez roztworzenie w kwasie fluoroborowym roztwarzalnych związków metali, a następnie filtrowanie roztworu, z n a m i e n n y t y m, że roztwarza się w kwasie fluorowodorowym produkty odwodnienia kwasu borowego, dodając ich nadmiar około 5,5 mola powyżej ilości wynikającej ze stechiometrii, a w przypadku otrzymywania fluoroboranów jednocześnie roztwarzalny związek odpowiedniego metalu, całość miesza, po czym odfiltrowuje osad kwasu borowego.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że celem dalszego podwyższenia zawartości kwasu fluoroborowego lub fluoroboranu metalu dodaje się do niego dalsze ilości produktów odwodnienia kwasu borowego i oddziela osad powstałego kwasu borowego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, z n a m i e n n y t y m, że jako produkty odwodnienia kwasu borowego stosuje się korzystnie kwas metaborowy.