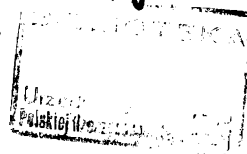


24 lutego 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



CO19 27/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 4930.

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

Kl. ~~12 m 9.~~

12 m 27/00

Sposób przemiany fosforanów hafnu i cyrkonu.

Zgłoszono 15 czerwca 1925 r.

Udzielono 15 maja 1926 r.

Pierwszeństwo: 13 sierpnia 1924 r. (Niderlandy).

Wynalazek niniejszy odnosi się do sposobu przemiany soli hafnu i cyrkonu, w szczególności fosforanów hafnu i cyrkonu. Pod nazwą fosforanów rozumieć należy poniżej tak ortofosforany jak i pirofosforany i metafosforany.

Chcąc wydzielić cyrkon i hafn z rud cyrkonowych w stanie wolnym od zanieczyszczeń, można potraktować rudę cyrkonową jakimś środkiem rozpuszczającym, np. kwasem siarkowym i dodać do silnie kwaśnego roztworu związków hafnu i cyrkonu kwasu fosforowego. Podczas kiedy fosforany metali, które znajdują się w rudach poza hafnem i cyrkonem, rozpuszczają się w silnym kwasie, to fosforany hafnu i cyrkonu są w nim nierozpuszczalne. Można więc przez zwykłe przesączenie otrzymać te związki hafnu i cyrkonu w stanie czystym.

Chcąc teraz rozdzielić mieszaninę soli hafnu i cyrkonu na jej składniki, używając jako produktu wyjściowego mieszaniny fosforanów, lub chcąc przeprowadzić mieszaninę fosforanów w inne związki, można to uczynić, jeżeli się chce uniknąć stapiania z sodą lub innych podobnych sposobów rozpuszczania, tylko w ten sposób, że się fosforany przeprowadzi w związki rozpuszczalne. Chociaż naogół fosforany hafnu i cyrkonu nie rozpuszczają się w silnych kwasach, to jednak, jak opisano to w poprzednich zgłoszeniach, można zapomocą kwasu fluorowodorowego, kwasu szczawiowego, kwasu fosforowego lub silnego kwasu siarkowego, przeprowadzić fosforany hafnu i cyrkonu do roztworu.

Okazało się, że i związki, w których wzorze chemicznym znajdują się na pew-

nych miejscach jedna lub kilka grup wodorotlenowych, są zdolne rozpuścić wymienione związki hafnu i cyrkonu, przeprowadzając je w sprzężone związki hafnu i cyrkonu. Takimi połączeniami są dwutlenek wodoru i pewna grupa związków organicznych.

Podług niniejszego wynalazku sposób przeprowadzania fosforanów hafnu i cyrkonu w inne związki hafnu i cyrkonu, polega na tem, że tworzy się sprzężone związki hafnu i (lub) cyrkonu przez dodanie do fosforanów hafnu i (lub) cyrkonu w ośrodku alkalicznym dwutlenku wodoru lub jednego, albo więcej, związków organicznych, przy których przynajmniej jeden atom węgla wiąże grupę alkoholową i jeden z nim sąsiadujący atom węgla wiąże grupę alkoholową lub karboksylową.

W tak otrzymanym roztworze można, podług niniejszego wynalazku, przeprowadzić sprzężone związki hafnu i cyrkonu w tlenki hafnu i cyrkonu. Można także, podług wynalazku przed wytrąceniem tlenków wydzielić z roztworu kwas fosforowy pod postacią nierozpuszczalnego fosforanu.

Rozpuszczalne związki hafnu i cyrkonu, które dadzą się otrzymać podług niniejszego sposobu, są sprzężone; okazało się bowiem, że w takim roztworze normalne odczyny na jon cyrkonowy dają wynik negatywny.

Do organicznych związków, które należą do wymienionej grupy, należy zaliczyć takie alkohole, które są co najmniej dwuatomowe i posiadają grupy alkoholowe leżące przy sąsiadujących ze sobą węglach, jak np. gliceryna, glukoza, cukier trzcinowy, pirokatechina, pirogalol i t. d.; natomiast nie dadzą się utworzyć związki sprzężone przy pomocy hydrochinonu, floroglucyny i t. d., ponieważ w tych alkoholach grupy alkoholowe są związane z węglami, które nie sąsiadują ze sobą. Dalej zaliczyć tu należy α -oksykwasy, np. kwas mlekowy, kwas winowy i t. d., jako związki, przy których

z dwoma sąsiadującymi atomami węgla związana jest jedna grupa alkoholowa i jedna grupa karboksylowa.

Jeżeli 2 kg cyrkitu, zawierającego około 40% tlenku cyrkonu, przeprowadzi się w fosforan, rozpuszczając rudę i dodając kwasu fosforowego, to można przez dekantację i przemywanie usunąć większą część zanieczyszczeń, które składają się przeważnie z żelaza. Otrzymaną tak zawiesinę fosforanów można rozpuścić dodając 3 kg cukru trzcinowego i tyle ługu sodowego, żeby reakcja alkaliczna była silna. Im więcej użyje się ługu, tem prędzej rozpuszcza się fosforan. Pozostałe ślady żelaza można ewentualnie usunąć z tego roztworu przez wprowadzanie siarkowodoru. Z tak otrzymanego roztworu, zawierającego obok kwasu fosforowego cyrkon i hafn niemal zupełnie wolny od związków innych metali, można w różny sposób odzyskać cyrkon i hafn wolny od kwasu fosforowego. I tak można, podług wynalazku, strącić z tego alkalicznego roztworu kwas fosforowy przy pomocy chlorku barowego. Po przesączeniu można wodorotlenek cyrkonu strącić przez to, że się roztwór właśnie zobojętni. Jeżeli się zakwasi roztwór wolny od fosforanów, to podług wynalazku można substancję organiczną usunąć przez utlenienie, np. nadsiarczanem potasu, a potem strącić tlenki hafnu i cyrkonu jakąkolwiek zasadą. Można także wolną od fosforanów ciecz odparować do suchości i w ten sposób rozłożyć związki organiczne. Można również po słabem zakwaszeniu roztworu wolnego od fosforanów, podług niniejszego wynalazku, strącać dwutlenkiem wodoru, przez co opadają nadtlenki hafnu i cyrkonu; lub jeszcze można, po słabem zakwaszeniu, strącić za pomocą kwasu chromowego lub żelazocyanowodorowego, lub szczawianu amonowego. Można wreszcie tlenki hafnu i cyrkonu strącić bez uprzedniego usuwania fosforanów, np. w ten sposób, że się roztwór ostrożnie zakwasi aż do punktu, gdzie od-

czyn, wobec fenoltaleiny jako wskaźnika, okaże się jeszcze alkalicznym.

Z roztworu fosforanów hafnu i cyrkonu w glicerynie i zasadzie można strącić związki hafnu i cyrkonu w postaci wolnej od fosforanów, zapomocą alkoholu.

Sprężone związki, powstające w alkalicznym roztworze pod działaniem dwutlenku wodoru, można rozłożyć przez zwykłe ogrzewanie roztworu; wtedy opadają tlenki hafnu i cyrkonu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przemiany fosforanów hafnu i cyrkonu w inne związki hafnu i cyrkonu, znamieny tem, że tworzy się sprężone związki hafnu i (lub) cyrkonu przez dodanie do fosforanów hafnu i (lub) cyrkonu w roztworze alkalicznym dwutlenku wodoru lub jednego albo więcej organicznych związków, przy których przynajmniej z jednym atomem węgla związana jest grupa alkoholowa i z jednym atomem węgla, sąsiadującym z tamtym, związana jest grupa alkoholowa lub karboksylowa.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że sprężone związki hafnu i (lub) cyrkonu przeprowadza się w tlenki hafnu i (lub) cyrkonu.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że przed strąceniem tlenków z roztworu usuwa się kwas fosforowy, jako nierozpuszczalny fosforan.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem że kwas fosforowy strąca się chlorkiem barowym.

5. Sposób według zastrz. 3 lub 4, znamieny tem, że w roztworze wolnym od fosforanów substancję organiczną usuwa się przez utlenienie, poczem strąca się tlenki hafnu i (lub) cyrkonu przy pomocy jakiegokolwiek zasady.

6. Sposób według zastrz. 4, znamieny tem, że strąca się nadutlenki hafnu i (lub) cyrkonu przy pomocy dwutlenku wodoru.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.
Zastępca: W. Suchowiak,
rzecznik patentowy.