

20 grudnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



CO19, 27/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 4212.

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

Kl. ~~12 m 9~~

12 m 27/00

Sposób rozłączania hafnu i cyrkonu.

Zgłoszono 31 grudnia 1923 r.

Udzielono 13 lutego 1926 r.

Pierwszeństwo: 28 kwietnia 1923 r. dla zastrz. 1—5 (Niderlandy).

Wynalazek dotyczy rozłączania pierwiastka, którego liczba atomowa wynosi 72, t. j. hafnu i cyrkonu. Pierwiastki te znajdują się często wspólnie z kruszcem i mają właściwości chemiczne do siebie bardzo podobne.

Podług wynalazku rozłączenie uskutecznia się przez stopniowe frakcjonowanie, wykrzystując różnicę zasadowości tlenku hafnu i tlenku cyrkonu po stwierdzeniu, że tlenek hafnu jest więcej zasadowy od tlenku cyrkonu.

Ostatnią właściwość można wykorzystać, dodając zasadę lub sól, działającą przez hydrolizę lub w jakikolwiek inny sposób jako zasada. Dodatek następuje do roztworu soli hafnu i cyrkonu w takim stosunku ilości, że się strąca metale czę-

ściowo w postaci wodorotlenków. Osad uzyskany zawiera stosunkowo mniej hafnu i więcej cyrkonu, niż mieszanina pierwotna.

Poza tem może być dodany roztwór kwasu do mieszaniny wodorotlenków lub tlenków hafnu i cyrkonu w takiej ilości, że się rozpuszcza część metali w postaci ich soli. Rozczyn uzyskany będzie stosunkowo bogatszy w hafn, niż mieszanina pierwotna.

Podług wynalazku mogą obydwa wspomniane sposoby być także połączone ze sobą.

Dla wszystkich trzech sposobów ważnem jest, że roztwór soli albo mieszanina wodorotlenków lub tlenków jest wolna od przymieszek innych metali, jak tytan, niob, tantal, glin, żelazo i t. p. pierwiastki. Jeżeli

metale ostatnie znajdują się w mieszaninie jako dodatki do hafnu i cyrkonu, to sposoby poprzednio wspomniane nasuwają wiele trudności, ponieważ wspomniane metale również pomiędzy sobą mają rozmaite zasadowości. Dla tego poleca się usunąć poprzednio jakiekolwiek przymieszki tych metali, co może nastąpić w jakikolwiek znany sposób, np. w odpowiedni sposób, znany dla usuwania takich przymieszek z związków cyrkonu.

Przy wykonywaniu sposobu pierwszego przeprowadza się minerał nierozpuszczalny w mieszaninę soli rozpuszczalnych, stapiając go np. z odpowiednim środkiem, jak dwufluorkiem potasowym, przez co można przeprowadzić cyrkon i hafn w rozpuszczalne fluorki podwójne. Minerał można również stopić dwusiarczanem sodowym, przez co przemienia się cyrkon i hafn w siarczany rozpuszczalne.

Po usunięciu z mieszaniny w jakikolwiek odpowiedni sposób każdego zanieczyszczenia, spowodowanego obecnością innych metali, dodaje się albo zasadę, jak np. wodę amoniakową, wodorotlenek sodowy lub sól zasadowo oddziaływającą, jak octan sody, lub sól, działającą przez rozkład jako zasada, np. tiosiarczan sodowy. Dodatek do roztworu następuje w takiej ilości, że się strąca część obecnych metali jako mieszaninę ich wodorotlenków. Hafn, którego tlenek jest więcej zasadowy, koncentruje się tak w roztworze, podczas kiedy osad zawiera stosunkowo mniej hafnu, niż mieszanina pierwotna. Osad wodorotlenków oddziela się przez cedzenie i przeprowadza ponownie w mieszaninę rozpuszczalną soli, poczem znów dodaje się zasadę lub odpowiedni związek do roztworu. Postępowanie to powtarza się, aż rozdział dojdzie do wymaganego stopnia.

Z drugiej strony można także dodać do ługu macierzystego znów zasadę lub związek odpowiednio oddziaływujący, tak że metale znów częściowo się strąca. W sposób ten można stale pomnażać zawartość

hafnu w ługu macierzystym. Z ługu macierzystego na końcu otrzymanego, mającego mały odsetek cyrkonu lub wogóle nie zawierającego cyrkonu, można strącać wodorotlenek hafnu przez dodanie nadwyżki zasady lub odpowiedniego połączenia lub przez hydrolizę wskutek traktowania parą przegrzaną. Przez ogrzanie wodorotlenku do odpowiedniej temperatury przeprowadza się go w tlenek i przez odtlenienie ostatniego w odpowiedni sposób, np. w sposób używany przy redukcji tlenku cyrkonu, otrzymuje się metal hafnu albo w stanie czystym albo z małą domieszką cyrkonu.

Jako przykład należy podać, że, jeżeli się wychodzi z czystej mieszaniny soli rozpuszczalnych hafnu i cyrkonu, jaką można otrzymać bezpośrednio z niektórych minerałów, tak że mieszanina zawiera np. 5% hafnu, cyrkon w prawie że czystym stanie można strącić przez np. dwanaście po sobie następujących traktowaniach wodorotlenkiem sodowym, i osady wodorotlenków tak uzyskane przeprowadza się każdorazowo w rozpuszczalne mieszaniny soli. Przy porównaniu strącań wspomnianych okazało się, że strącanie czwarte jest mniej więcej pół tak bogate w hafn, jak mieszanina pierwotna, podczas kiedy strącanie ósme ma tylko mniej więcej jedną czwartą pierwotnej zawartości hafnu.

W drugim sposobie pracy wychodzi się z mieszaniny wodorotlenków lub tlenków. Tlenek można uzyskać z wodorotlenku przez ogrzanie. Z minerału cyrkonowego, zawierającego hafn, można wytworzyć czystą rozpuszczalną mieszaninę soli w sposób uprzednio opisany. Z roztworu tej mieszaniny wytwarza się mieszaninę wodorotlenków, albo, strącając z roztworu mieszaniny soli wszystkich hafn i cyrkon przez dodanie nadwyżki zasady albo hydrolizując sole przez traktowanie parą przegrzaną. Do osadów tak uzyskanych wodorotlenków dodaje się ilość kwasu, niewystarczającą do zupełnego rozpuszczenia wodorotlenków. Rozczyn zawiera więc stosunkowo więcej

hafnu, niż pierwotna mieszanina. Tak można, np. nieznaczoną ilość kwasu chlorowodorowego przymieszać do mieszaniny wodorotlenków. W wypadku tym zawiera roztwór częściowy oksychlorków stosunkowo więcej hafnu, niż pierwotna mieszanina. Pozostałość można znów zadać kwasem, tak że się usuwa z niej coraz więcej hafnu.

Z drugiej strony można dodać do roztworu nadwyżkę zasady, tak, że się otrzymuje mieszaninę wodorotlenków cyrkonu i hafnu, będącą jednakowoż bogatszą w hafn, niż mieszanina pierwotna. Mieszaninę tę można znów traktować kwasem, tak że hafn w roztworze znów się pomnaża i postępując w ten sam sposób, można osiągnąć wymaganą koncentrację.

Rozczyn na końcu otrzymany, mający wysoką zawartość hafnu, może celem otrzymania hafnu metalicznego lub stopu hafnu i cyrkonu, mającego wysoką zawartość hafnu, być traktowany w sposób opisany.

Bardzo dobre wyniki osiąga się również za pośrednictwem trzeciego sposobu, przedstawiającego kombinację dwóch sposobów wpraw opisanych.

Można wpraw utworzyć czysty roztwór soli hafnu i cyrkonu, np. z minerału cyrkonowego, zawierającego hafn. Do tego roztworu dodaje się zasadę lub związek odpowiednio oddziaływujący, tak że się strąca częściowo mieszaninę wodorotlenków.

Do ługu macierzystego, zawierającego stosunkowo więcej hafnu, niż mieszanina pierwotna, dodaje się nadmiar zasady, tak że się strąca metale w całości jako wodorotlenki. Otrzymaną mieszaninę wodorotlenków zadaje się kwasem, tak że metale częściowo się rozpuszczają. Pozostałość wodorotlenków oddziela się przez cedzenie i traktuje ług macierzysty, będący znów bogatszy w hafn, niż mieszanina wodorotlenków, od nowa zasadą lub odpowiednim związkiem. Operacja ta się powtarza aż się otrzymuje wymaganą koncentrację hafnu.

Mieszaninę z wielką zawartością cyrko-

nu można osiągnąć w odpowiedni sposób przez powtarzanie metody, przyczem tworzy się wodorotlenek cyrkonu, z którego cyrkon metaliczny lub potrzebne połączenie cyrkonu może być otrzymane w znany sposób.

Otrzymany związek hafnu, posiadający tylko mały odsetek cyrkonu lub nie posiadający go zupełnie, może być przeprowadzony w tlenek hafnu lub metaliczny hafn w sposób już opisany. Inne związki hafnu można również otrzymać przez zastosowanie znanego dla cyrkonu sposobu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób rozłączania hafnu i cyrkonu, znamienny tem, że skutecznia się rozłączanie stopniowo i w sposób frakcjonowania przez zastosowanie rozmaitych zasadowości tlenku hafnu i cyrkonu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że się dodaje do roztworu mieszaniny soli hafnu i cyrkonu zasadę lub sól, działającą zasadowo przez hydrolizę albo inny rozkład w takiej ilości, że się strąca metale częściowo, jako wodorotlenki.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że się dodaje do mieszaniny wodorotlenków lub tlenków hafnu i cyrkonu kwas w takiej ilości, że się rozpuszcza część metali w postaci soli.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że złącza się sposoby według zastrz. 2 i 3.

5. Sposób według zastrz. 2, 3 lub 4, znamienny tem, że się stapia minerały cyrkonowe, zawierające hafn razem ze środkiem, ułatwiającym topienie i przeprowadza w rozpuszczalną mieszaninę soli, którą się uwalnia od ewentualnie obecnych zanieczyszczeń i że się do czystego roztworu mieszaniny soli dodaje albo nadmiar zasady i otrzymaną mieszaninę wodorotlenków zadaje kwasem według zastrz. 3, albo dodaje zasadę lub sól, działającą zasadowo przez

hydrolizę lub w inny sposób, według zastrz. 2.

6. Sposób otrzymywania metalu, składającego się z hafnu i cyrkonu, znamienny tem, że redukuje się wodorotlenki, otrzymane według zastrz. 1 i 2, np. podług sposobu, stosowanego przy redukcji wodorotlenków cyrkonu.

7. Sposób otrzymywania metalicznego

hafnu lub stopów z hafnu i cyrkonu z przeważającą zawartością hafnu, znamienny tem, że stosuje się metodę według zastrz. 6.

N. V. Philips'
Gloeilampenfabrieken.
Zastępca: M. Zoch,
rzecznik patentowy.