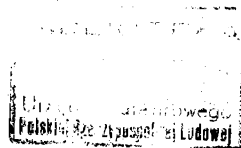


5 marca 1927 r.



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY *COM 7/22*

Nr 5040.

Max Buchner
(Hannover-Kleefeld, Niemcy).

Kl. 12 i 10.
12 i 10, 7/22

Otrzymywanie kwasu fluorowego.

Zgłoszono 2 czerwca 1925 r.

Udzielono 28 maja 1926 r.

Pierwszeństwo: 2 czerwca 1924 r. (Niemcy).

Kwas fluorowodorowy otrzymuje się dzisiaj technicznie wyłącznie z fluorytu. Fluoryt spotykany w naturze, jest po większej części zanieczyszczony. Zazwyczaj prócz gliny barytu, węgla i siarczana wapnia i siarczków, zawiera kwarc. Czyste fluoryty są skutkiem eksploatacji ich łazysk coraz radsze. Powodem tej obfitej eksploatacji czystego fluorytu jest to, że do otrzymywania kwasu fluorowodorowego używano dotychczas jedynie czystego fluorytu. Ażeby jednak móc przerabiać zanieczyszczone fluoryty, które znajdują się w bardzo wielkiej ilości, na kwas fluorowodorowy, trzeba było uwolnić fluoryt od zanieczyszczeń, zapomocą zwykłych metod mechanicznego oczyszczenia. Ta metoda jednakże jest tylko wtedy skuteczna, gdy kwas

krzemowy jest zawarty we fluorycie w wolnej postaci jako kwarc. Jeżeli jednakże kwas krzemowy jest składnikiem chemicznym innych minerałów, towarzyszących fluorytowi, lub też połączony jest jako chalcodon, wtedy wydzielenie go zapomocą zwykłych metod jest niemożliwe, a sam minerał nie nadaje się do otrzymywania kwasu fluorowodorowego. Zależnie od tego bowiem, ile fluoryt zawiera kwasu krzemowego, zdolnego do reakcji, kwas fluorowodorowy, powstający przez zadanie fluorytu kwasem siarkowym, zostaje zanieczyszczony kwasem krzemowym a tem samem obniża się jego wartość.

Znaleziono jednakże, że można używać fluoryty jakiegokolwiek pochodzenia, zawierające wolny kwas krzemowy lub też w

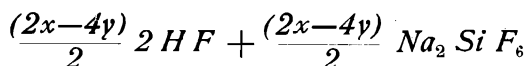
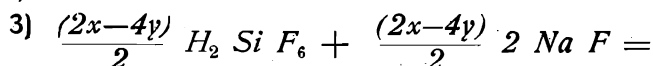
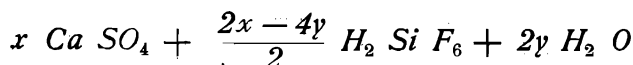
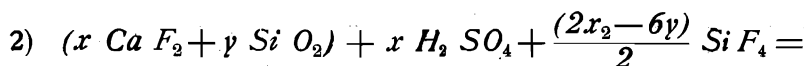
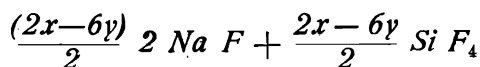
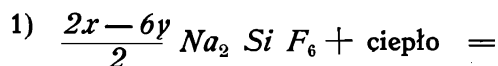
połączeniu z innymi minerałami, niezależnie od zawartości tych zanieczyszczeń do otrzymywania kwasu fluorowodorowego.

Nowy sposób otrzymywania polega na tem, że na mieszaninę kwasu fluorowodorowego i kwasu fluorokrzemowego, która powstaje przy rozkładzie zanieczyszczonych fluorytów zapomocą kwasu siarkowego, działa się fluorkiem krzemowym, skutkiem czego mieszanina ta zostaje cała zamieniona na kwas fluorokrzemowy. Otrzymanym kwasem fluorokrzemowym działa się na fluorek, przyczem powstaje sól kwasu fluorokrzemowego i czysty kwas fluorowodorowy w równoważnej ilości. Otrzymana sól kwasu fluorokrzemowego służy do otrzymywania fluorku krzemowego. Postępuje się tu w ten sposób, że rozszczepia się sól w wysokiej temperaturze na fluorek metalu i fluorek krzemowy, zapomocą którego przeprowadza się kwas fluorowodorowy w kwas fluorokrzemowy.

Można np. celem przeprowadzenia tej metody zastosować sól sodową kwasu fluorokrzemowego:

Rozszczepia się sól sodową kwasu fluorokrzemowego na gorąco na fluorek krzemowy i fluorek sodowy. Równocześnie działa się zwykłym sposobem kwasem siarkowym na zanieczyszczony fluoryt, przyczem powstaje kwas fluorowodorowy. Tenże kwas jest jednakże mniej lub więcej zanieczyszczony kwasem fluorokrzemowym. Fluorek krzemowy, powstający przy rozkładzie soli sodowej kwasu fluorokrzemowego, bierze udział przy rozkładzie fluorytu, o którym była mowa wyżej, przyczem mieszanina kwasu fluorokrzemowego i kwasu fluorowodorowego zostaje całkowicie zamieniona na kwas fluorokrzemowy.

Tym kwasem fluorokrzemowym działa się na wyżej odpadający fluorek sodu, przyczem powstaje ilościowo sól sodowa kwasu fluorokrzemowego i równocześnie kwas fluorowodorowy. Otrzymany kwas fluorowodorowy odznacza się najwyższym stopniem czystości; jest całkowicie wolny od kwasu fluorokrzemowego. Przebieg ten da się wyrazić następującymi reakcjami według równań:



Teoretycznie należy więc w celu odciążenia całego kwasu fluorokrzemowego dodać do otrzymanego w równaniu 1) fluorku sodowego jeszcze 2y fluorku sodowego. Jeżeli jednakże przy 1) pracuje się z $\frac{(2x-4y)}{2}$ fluorkami sodowo-krzemowymi to w dal-

szym przebiegu jest y Si F₄ w nadmiarze, które należy zamienić na kwas fluorokrzemowy i kwas krzemowy albo należy je zamienić i zużyć w inny sposób. W ostatnim wypadku zyskuje się prócz czystego kwasu fluorowodorowego jeszcze kwas fluorokrzemowy i objętościowo kwas krzemowy jak

produkty poboczne, bez naruszenia normalnego przebiegu reakcji.

W ten sam sposób metoda ta może być przeprowadzona przy użyciu fluorku krzemowopotasowego i krzemowoborowego i innych. Tą metodą udało się więc otrzymać kwas fluorowodorowy, który zdobywa coraz większe znaczenie, z bardzo zanieczyszczonych fluorytów, które dziś jako nieużyteczne odrzuca się. Oczywiście niniejszą metodę można w razie potrzeby połączyć z innymi sposobami przeróbki fluorytów.

Wreszcie udaje się tym sposobem nie tylko przeróbka fluorytów naturalnie zanieczyszczonych kwasem krzemowym, ale także innych kruszców, zawierających fluor, apatyt, sellait, coceryn, minerały grupy kryolitowej i t. d. Także ze sztucznych związków chemicznych, szczególnie ze szlaki odpadającej przy procesach metalurgicznych, można otrzymać zapomocą niniejszego sposobu fluor w postaci kwasu fluorowodorowego, nawet przy bardzo wysokiej zawartości kwasu krzemowego.

Oczyszczanie kwasu fluorowodorowego zapomocą kwasu krzemofluorowodorowego jest wskazane, ponieważ kwas fluorokrzemowy powstaje tutaj z kwasu krzemowego podczas przebiegu procesu. Można też użyć do tego procesu oczyszczania innych kompleksowych kwasów krzemowych. Do mieszaniny kwasu fluorowodorowego i kwasu krzemofluorowodorowego, która to mieszanina powstaje najpierw, dodaje się np. fluorku boru, lub też dodaje się fluorku boru podczas procesu rozpuszczania. Wtedy otrzymuje się mieszaninę kwasu fluorokrzemowego i borofluorowodoru. Mieszanina ta daje także z solą fluorową pożądany czysty kwas fluorowodorowy, z fluorkiem alkaliów, np. fluorek sodowokrzemowy i fluorek sodowoborowy.

Przez ogrzanie tej mieszaniny ciał, tworzy się napowrót potrzebny fluorek sodowy i wydzielają się fluorek krzemu i boru, które znowu wchodzi w reakcję.

Skrócona droga nowej metody oczyszczania polega na tem, że mieszaninę fluorowodoru i krzemofluorowodoru, która powstaje po procesie rozpuszczenia, działa się bezpośrednio na sól fluorową. Ta przemiana prowadzi z jednej strony do czystego kwasu fluorowodorowego, z drugiej strony do soli kwasu krzemofluorowodorowego, która przy nadmiarze fluorku jest z nim zmieszana. Np. kwas fluorowodorowy i fluorkrzemowy, działając na fluorek sodowy, dają z jednej strony czysty kwas fluorowodorowy, z drugiej strony fluorek sodowokrzemowy. A z ostatniego przez rozszczepienie powstaje znów pożądany fluorek sodu, podczas gdy fluorek krzemu odpada.

Nadmiar fluorku krzemowego może zresztą także wynikać z innych metod, a to prowadzi do tego, żeby niniejszy sposób połączyć z takimi metodami, przy których skutkiem użycia fluorku krzemowego, fluorki metalokrzemowe, które są potrzebne do wykonania nowej metody, otrzymuje się na innej drodze aniżeli na tej, którą podano wyżej. Można np. nadmiar fluorku krzemowego zużyć do otrzymywania fluorku sodowokrzemowego z chlorku sodowego i fluorytu w obecności małej ilości kwasu kontaktowego w roztworze wodnym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Metoda otrzymywania kwasu fluorowodorowego z substancji wszelkiego rodzaju zawierających kwas fluorowodorowy i krzemowy, znamienna tem, że mieszanina kwasu fluorowodorowego i fluorokrzemowego powstająca przy rozkładzie substancji, zawierających kwas fluorowodorowy i krzemowy, zapomocą kwasów, przez działanie fluorku krzemowego całkowicie zostaje przeprowadzona w kwas fluorokrzemowy, ten przetworzony na fluorek zostaje zamieniony na czysty kwas fluorowodorowy, a z soli kwasu fluorokrzemowego, powstającej

stać skutkiem rozszczepienia, powstaje napowrót z jednej strony fluorek, z drugiej strony pożądany w metodzie, fluorek krzemowy.

2. Sposób wykonania metody według zastrz. 1, znamienny tem, że sól sodową kwasu krzemofluorowodorowego rozkłada się na fluorek krzemowy i sodowy i równocześnie fluoryt, zawierający kwas krzemowy, rozpuszcza się kwasem siarkowym, przy działaniu poprzednio otrzymanego fluorku krzemowego, w celu utworzenia kwasu fluorokrzemowego, kwasem tym działa się na powstający fluorek sodowy, prowadząc reakcję w specjalny sposób, przyczem powstaje czysty kwas fluorowodorowy podczas wytwarzania się napowrót soli sodowej kwasu fluorokrzemowego.

3. Sposób wykonania metody według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że zamiast i obok kwasu fluorokrzemowego powstają in-

ne kompleksowe kwasy fluorowodorowe, przez doprowadzenie niewielkich ilości ich przy rozpuszczaniu.

4. Sposób wykonania metody według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszanina kwasu fluorowodorowego i fluorokrzemowego, powstające przy rozkładzie substancyj, zawierających kwas fluorowodorowy i krzemowy zapomocą kwasów, przez podstawienie fluorkiem bezpośrednio zostaje zamieniona na czysty kwas fluorowodorowy, przyczem pozostaje sól kwasu fluorokrzemowego, w tym wypadku z fluorkiem, która to sól przez rozszczepienie przy ogrzaniu zostaje napowrót zamieniona na potrzebny fluorek.

Max Buchner.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.