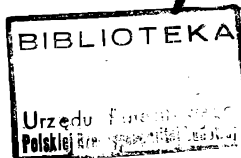


20 sierpnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



C016, 33/10

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3671.

Albert Fritz Meyerhofer
(Zürich, Szwajcaria).

Kl. ~~121~~ 37.
120, 33/10

Sposób otrzymywania połączeń metalowych.

Zgłoszono 24 lipca 1924 r.

Udzielono 11 grudnia 1925 r.

Pierwszeństwo: 2 sierpnia 1923 r. dla zastrz. 4, 5, 7, 8; 1 października 1923 r. dla zastrz. 6; 19 października 1923 r. dla zastrz. 9; 27 października 1923 r. dla zastrz. 12; 5 listopada 1923 r. dla zastrz. 10; 20 grudnia 1923 r. dla zastrz. 1, 2, 3, 11 (Niemcy).

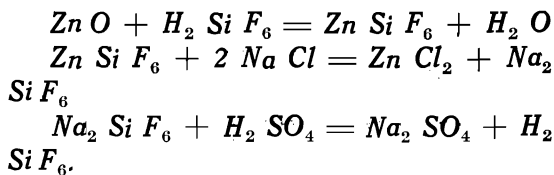
Przedmiotem wynalazku jest ogólne postępowanie w celu otrzymywania połączeń metalowych dowolnego rodzaju, polegające na zdolności reagowania i szczególnej łatwości rozpadu soli krzemofluorowodorowych i złożonych fluorowodorowych.

Jako produktów wyjściowych używa się przytem metali, tlenków metali, węglanów metali lub innych jeszcze połączeń metalowych ulegających rozkładowi względnie rozpuszczalnych. Związki te traktuje się kwasem krzemofluorodowodorem i tworzy w ten sposób krzemofluorek metalu, który następnie przemienia się z solą kwasu, mającego być wprowadzonym. Przytem operuje się stałymi materiałami wyjściowymi. Odpadający fluorek krzemowy

oddziela się od otrzymanego połączenia metalowego np. przez różnice rozpuszczalności i wreszcie odzyskuje się z krzemofluorku metalu kwas krzemofluorowodorowy, który na początku postępowania jest potrzebny.

W tym celu traktuje się odpadający fluorek krzemu znowu kwasem, zwłaszcza siarkowym.

Przebieg reakcji objaśniają następujące równania:



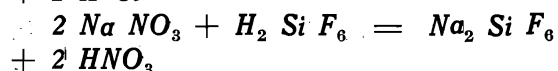
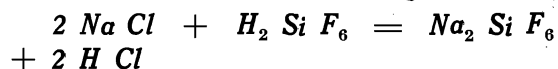
Deskonalsza jednak forma tego nowego

postępowania polega na tem, żeby odpadający fluorek krzemu zużytkować najpierw do otrzymania innych, poza tem trudno dostępnych połączeń metalowych, a dopiero później z powstałych przy tem produktów rozkładu odzyskać kwas krzemofluorowodorowy.

Proces kołowy postępuje w tym wypadku w ten sposób. Krzemofluorek roztopia się przez ogrzanie na fluorek i fluorek krzemowy, fluorek przemienia się z węglanem, tlenkiem lub równoważną substancją, przyczem powstaje żądana sól metalowa a fluorek krzemowy łączy się z powstającym ubocznie fluorkiem i kwasem na kwas krzemofluorowodorowy.

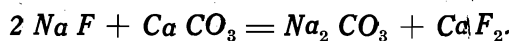
Można jednak także krzemofluorek przemieniać wprost z węglanem, tlenkiem i t. d., ażeby w jednej operacji otrzymać żądane połączenia metalowe i z odpadającego krzemofluorku otrzymać znów z kwasem kwas fluorokrzemowodorowy.

Jako przykłady tych przebiegów służyć mogą następujące wzory przedstawiające otrzymanie sody. W drugim wzorze odpadający krzemofluorek sodu, lub np. ten który powstaje według równania:



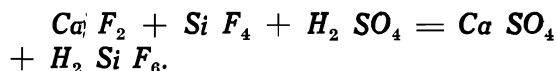
daje przy ogrzewaniu $Na F$ i $Si F_4$.

$Na_2 Si F_6 + \text{ciepło} = 2 Na F + Si F_4$, następuje przemiana z węglanem wapniowym



Sodę oddziela się przez płókanie. Przemianę ułatwia się znacznie przez pracę w stężonym roztworze i pod ciśnieniem względnie z ilością wody, niewystarczającą do rozpuszczenia, a także wpuszczając kwas węglowy.

Z odpadającego fluorku wapniowego i fluorku krzemowego odzyskuje się kwas krzemofluorowodorowy według wzoru:



Oczywiście najkorzystniejsze dla tych przemian są te węglany, które dają nierozpuszczalne fluorki.

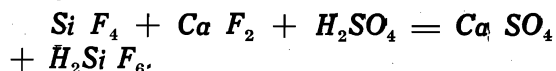
Równolegle z sodą można z $Na F$ otrzymać siarczek wapniowy, siarczyny wapniowy, azotan wapniowy, trudno dostępne połączenia siarkowe, siarczynowe i azotanowe alkaliów.

I tak dla saletry potasowej należałoby do reakcji wprowadzić krzemofluorek cynkowy z chlorkiem potasowym.

Powstający krzemofluorek potasowy przemienia się albo bezpośrednio z kwasem azotowym, albo po rozszczepieniu na fluorek potasowy i fluorek krzemowy, ten pierwszy przemienia się z azotanem wapniowym.

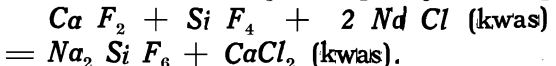
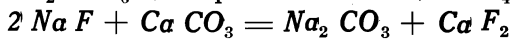
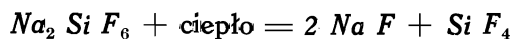
Można jednak dojść również do saletry wapniowej przez potaż i kwas azotowy, przyczem potaż otrzymuje się analogicznie jak sodę.

Pozostałości z opisanego procesu stanowią szpat fluorowy i fluorek krzemowy, które razem z kwasem wytwarzają zpowrotem kwas krzemofluorowodorowy według równania:



Zamiast otrzymywać zpowrotem kwas krzemofluorowodorowy, można również wytworzyć potrzebną sól alkaliczną kwasu krzemofluorowodorowego i przez to obieg kołowy skrócić. To odtworzenie uskutecznia się z obecnych reszt fluorku ziem alkalicznych i fluorku krzemowego z solą alkaliczną, która wprowadza żadaną zasadę w obecności kwasu, przyczem ten kwas służy jako substancja kontaktowa.

Następujące równania objaśniają to postępowanie:



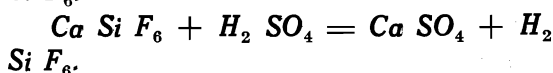
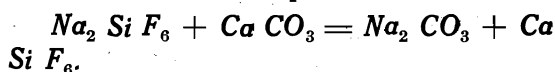
Ostatnia przemiana przebiega jednak także bez dodatku kwasu.

Następujący przykład liczbowy służyć może jako objaśnienie postępowania:

80 kg fluorku sodowego i 100 kg węgla-
nu wapniowego miesza się kilka godzin w
350 l wody aż do zupełnej przemiany. Po
ukończonych reakcji oddziela się nierozpu-
szczalny fluorek wapniowy od roztworu
węglanu sodowego i przemywa wodą. Prze-
sącz i woda z przemycia dają, po odpara-
owaniu i kalcynacji osadu, 100 kg węgla-
nu sodowego.

Fluorek wapniowy przemienia się na
krzemofluorek sodowy z 120 kg soli ku-
chennej w roztworze słabo zakwaszonym
kwasem solnym, w cieple, przy użyciu z
obiegu wracającego fluorku krzemowego,
który wpuszcza się wprost do zakwaszo-
nego kwasem solnym roztworu. Krzemo-
fluorek sodowy rozkłada się przez ogrzanie
na fluorek sodowy i fluorek krzemowy i
oba powracają do obiegu.

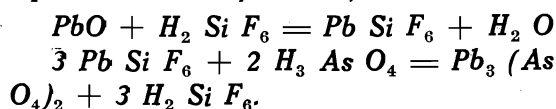
Krótsza droga wykorzystania fluorku
krzemowego nie wymaga rozkładu i wtedy
fluorek krzemowy reaguje wprost z połą-
czeniem metalowem np.



Przykład tego postępowania brzmi: 80
kg tlenku cynkowego zadaje się 432 kg
33% -wego kwasu krzemofluorowodorowe-
go, do czego dodaje się potem 117 kg soli
kuchennej. Powstaje 188 kg $Na_2 Si F_6$ i
424 kg około 32% roztworu chlorku cyn-
kowego z 172 kg $Zn Cl_2 \cdot 2H_2O$. 188 kg $Na_2 Si F_6$
przy rozszczepieniu w cieple 350 l
wody prowadzi do 78 kg szpatu fluorowe-
go i około 450 kg 25% -wego roztworu so-
dy, z którego można ją wydobyć przez od-
parowanie i krystalizację.

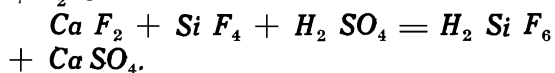
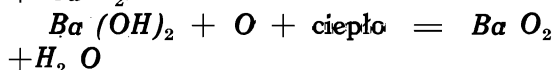
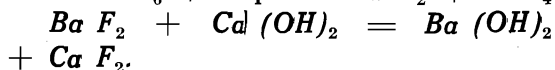
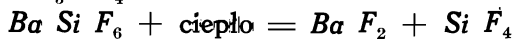
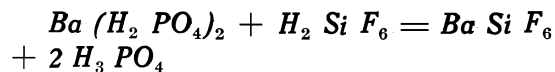
Do utworzenia pewnych soli metalo-
wych trudno zresztą wydzielanych kwasów
może być krzemofluorek metalu także za-

dany tym kwasem lub solą tego kwasu,
który z metalem, przedtem związanym z
kwasem krzemofluorowodorowym, tworzy
połączenie nierozpuszczalne. I tu także
odzyskuje się kwas krzemofluorowodorowy
wprost z soli. Przykład objaśnia równanie:



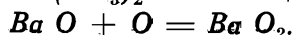
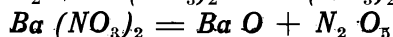
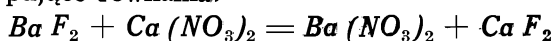
Ten przebieg kołowy z kwasem krzemo-
fluorowodorowym można również zastoso-
wać do odzyskania nadtlenu barowego z
fosforanu barowego, odpadającego przy o-
trzymaniu wody utlenionej. Stosownie do
tego fosforan barowy reagując z kwasem
krzemofluorowodorowym rozkłada się na
wolny kwas fosforowy i krzemofluorek
barowy. Krzemofluorek rozszczepia się
przez ogrzewanie, np. do mniej więcej
520° C na fluorek barowy i fluorek krze-
mowy. Fluorek barowy można przemienić
z wodorotlenkiem ziem alkalicznych na
fluorek wapniowy i wodorotlenek barowy.
Z tego ostatniego można w znany sposób
przez ogrzanie otrzymać nadtlenek baro-
wy. Z fluorku ziem alkalicznych z drugiej
strony powstaje z odpadającym poprzed-
nio fluorkiem krzemowym w obecności
kwasu, według opisanego poprzednio po-
stępowania, potrzebny na początku tego
procesu kwas krzemofluorowodorowy.

Następujące równania objaśniają ten
przebieg:



Podany proces kołowy można skrócić
przez przemianę, powstałego z rozszczepie-
nia krzemofluorku barowego, fluorku ba-
rowego z azotanem takiego metalu, który

tworzy trudno rozpuszczalny fluorek np. z azotanem wapniowym. Powstający przytem azotan barowy przeprowadza się przez ogrzanie w tlenek barowy, przyczem pary kwasu azotowego można znowu odzyskać. Zresztą przebiega proces jak wyżej opisano. Dla objaśnienia wystarczą więc następujące równania:



Wynalazek ten obejmuje również stosowanie innych złożonych kwasów fluorowodorowych prócz dotychczas użytego do obróbki kwasu krzemofluorowodorowego np. kwasu borofluorowodorowy. Kwasy te otrzymuje się w tym procesie celowo ze składników przy zastosowaniu podanych właśnie metod. Np. tlenek cynku przemienia się z fluorkiem borowym i fluorowodem lub w miejsce tego z bezwodnikiem kwasu borowego, szpatem fluorowym i kwasem.

Otrzymanie potażu przez zespolone połączenie fluorowe np. borofluorek potasowy przebiega w sposób następujący: Ten ostatni rozszczepia się przez ogrzanie na fluorek potasowy i fluorek borowy. Fluorek potasowy przemienia się w nierozpuszczalny fluorek wapniowy i potaż z nierozpuszczalnym węglanem np. węglanem wapniowym w ilości wody, nie wystarczającej do rozpuszczania powstającego przy przemianie węglanu. Powstały osad odsącza się i następnie przemycza wodę. Powstający przy rozkładzie borofluorku potasowego fluorek borowy przemienia się zpowrotem w borofluorek potasowy przez dodanie kwasu solnego, który równocześnie zawiera fluorek wapniowy, powstały przy opisanej przemianie, i wystarczającą ilość chlorku potasowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania połączeń metalowych, znamienne tem, że metale lub

tlenki metali, węglany i t. p. związki traktuje się kwasem krzemofluorowodorowym, powstały krzemofluorek metalu przemienia się z solą, mającego być wprowadzonym kwasu, oddziela połączenie metalowe od odpadającego fluorku krzemowego i z ostatniego odzyskuje kwas krzemofluorowodorowy.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że odpadający fluorek krzemowy przemienia się z kwasem zwłaszcza siarkowym dla utworzenia kwasu krzemofluorowodorowego.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że odpadający krzemofluorek rozszczepia się przez ogrzewanie na fluorek i fluorek krzemowy, fluorek przemienia się z węglanem, tlenkiem lub równoważną substancją, a fluorek krzemowy łączy się z fluorkiem i kwasem na kwas krzemofluorowodorowy.

4. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że odpadający krzemofluorek rozszczepia się przez ogrzanie na fluorek i fluorek krzemowy, fluorek przemienia się z węglanem, tlenkiem lub równoważną substancją, a fluorek krzemowy przemienia się w wyjściowy krzemofluorek z nowo utworzonym fluorkiem i solą mającego być wprowadzonym metalu, bez lub w obecności kwasu.

5. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, 3 i 4, znamienne tem, że odpadający krzemofluorek przemienia się wprost z węglanem, tlenkiem lub równoważną substancją, poczem odpadający obok soli metalowej krzemofluorek przemienia się zpowrotem w kwas krzemofluorowodorowy.

6. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 3 do 5, znamienne tem, że sole alkaliczne rozkłada się z kwasem krzemofluorowodorowym na krzemofluorek alkaliczny i kwas; powstały tak krzemofluorek alkaliczny rozszczepia się na fluorek alkaliczny i fluorek krzemowy, poczem z fluorku alkalicznego z tlenkiem ziem alkalicznych

lub węglanem ziem alkalicznych tworzy się tlenek lub węglan, z drugiej strony pozostający po wyciągnięciu tlenku alkalicznego lub węglanu fluorek ziemi alkalicznej wraz z uwolnionym fluorkiem krzemu przeprowadza się w obecności kwasu w kwas krzemofluorowodorowy.

7. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 3 do 6, znamienne tem, że krzemofluorek alkaliczny rozszczepia się na fluorek alkaliczny i fluorek krzemowy, poczem z fluorku alkalicznego z tlenkiem ziemi alkalicznej lub węglanem tworzy tlenek lub węglan alkaliczny, z drugiej strony pozostający po wyciągnięciu tlenku alkalicznego lub węglanu fluorek ziemi alkalicznej razem z uwolnionym fluorkiem krzemowym i soli alkalicznych przemienia się zpowrotem w obecności kwasu w krzemofluorek.

8. Wykonanie sposobu według zastrz. 6 i 7, znamienne tem, że przemianę między fluorkiem metalowym i solą ziemi alkalicznej prowadzi się z małą ilością wody w stężonym roztworze, względnie stosując bezwodnik węglowy pod ciśnieniem.

9. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że dla otrzymania nad-tlenku barowego przemienia się rozkładalną odpadkową sól barową, jak fosforan barowy, z kwasem krzemofluorowodorowym, oddziela kwas fosforowy, rozkłada strącony krzemofluorek barowy na fluorek barowy i fluorek krzemowy, poczem tworzy się z fluorku barowego z wodorotlenkiem

ziemi alkalicznej fluorek wapniowy i wodorotlenek barowy, a z tego przez ogrzanie w obecności tlenu nad-tlenek barowy, podczas gdy fluorek krzemowy wraz z odpadającym fluorkiem ziemi alkalicznej w obecności kwasu służy do odzyskania kwasu krzemofluorowodorowego.

10. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 9, znamienne tem, że fluorek barowy przemienia się z azotanami takich metali, które tworzą trudno rozpuszczalne fluoroki na azotan barowy, ten przeprowadza się przez ogrzewanie w tlenek jako też nad-tlenek baru, a odpadający fluorek służy znów do odzyskania kwasu krzemofluorowodorowego.

11. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że krzemofluorek metalu zadaje się takim kwasem lub solą kwasu, który z metalem, przedtem z kwasem krzemofluorowodorowym, związanym tworzy połączenie nierozpuszczalne, przyczem kwas krzemofluorowodorowy odzyskuje się wprost lub z jego soli i zwraca go do obiegu.

12. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 — 11, znamienne tem, że w miejsce kwasu krzemofluorowodorowego używa się złożonych kwasów fluorowodorowych lub ich składników.

Fritz Meyerhofer.
Zastępca: M. Kryzan,
rzecznik patentowy.

KA