

20 stycznia 1927 r.

2

URZĄD PATENTOWY



CO19, 27/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 4438.

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

Kl. ~~12 m 9.~~

12 m 27/00

Sposób oddzielania hafnu i cyrkonu.

Zgłoszono 12 lipca 1924 r.

Udzielono 15 marca 1926 r.

Pierwszeństwo: 18 lipca 1923 r. (Danja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu oddzielania pierwiastka liczby atomowej 72, tak zwanego hafnu i cyrkonu. Sposób ten mianowicie tem się znamionuje, że do oddzielania hafnu i cyrkonu używa się związku halogenowego, posługując się rozmaitą rozpuszczalnością oksyhalogenidów hafnu i cyrkonu i rozmaitego ciśnienia pary czterohalogenidów hafnu i cyrkonu.

W celu oddzielenia hafnu i cyrkonu postępuje się w sposób następujący. Kruszec cyrkonowy przeprowadza się w postać rozpuszczalną, np. przez przeprowadzenie za pomocą kwasu siarkowego w siarczan, potem strąca się amonjakiem i otrzymany wodorotlenek rozpuszcza się w kwasie solnym. Przy odparowaniu lub przy ochładzaniu

roztworu ostatniego krystalizują się oksychlorek hafnu prawie zupełnie, oksychlorek cyrkonu w większej części, oraz zanieczyszczenia stanowiące zawsze obecny chlorek żelazowy w drobnej ilości. O ile tę krystalizację powtarza się, to hafn w kryształach coraz więcej się wzbogaca, równocześnie uwalniają się one coraz więcej od żelaza i podobnych zanieczyszczeń. To ma miejsce również z innymi oksyhalogenidami i ich mieszaninami, i niniejszy wynalazek dotyczy dla tego także używania innych kwasów wodorohalogenowych, jak kwasu solnego ewentualnie mieszanin kwasów wodorohalogenowych.

Stosowanie krystalizacji do oddzielania hafnu i cyrkonu można przedstawić zapo-

moć następującego przykładu. Rozpuszcza się ogrzewając 1. część wagową oksychlorku cyrkonu, zawierającego hafn, w 3 cz. wag. stężonego kwasu solnego i 3 cz. wag. wody, poczem pozostawia się roztwór, ochładzając go. Dzięki temu wykrystalizują oksychlorki bogatsze w hafn, niż roztwór. Strącone oksychlorki rozpuszcza się znów w ciepłym kwasie solnym, poczem roztwór ochładza się, przez co znów wykrystalizują oksychlorki zawierające stosunkowo więcej hafnu niż oksychlorki pierwotnie strącone.

W dalszym ciągu tego sposobu pracy można osiągnąć wymagany stopień oddzielenia dla oksychlorku hafnu i cyrkonu.

Zamiast wydzielenia oksyhalogenidów z roztworu przez ochłodzenie, można je również wydzielić z roztworu wodnego lub słabo kwaśnego przez dodatek odpowiednio stężonego kwasu wodorohalogenowego, odpowiedniego rozpuszczalnego halogenidu, np. halogenidu wapniowego lub przez dodanie alkoholu, lub innego odpowiedniego środka strącającego. Ciało strącone bogatsze jest w hafn, niż roztwór, i przez dalszy ciąg tego sposobu pracy można osiągnąć wymagany stopień oddzielenia hafnu i cyrkonu.

Ponieważ rozpuszczalność oksyhalogenidów w zależności od stężenia kwasu wodorohalogenowego wykazuje minimum, można wydzielenie wywołać także przez dodanie wody do roztworu oksyhalogenidów w odpowiednim bardzo stężonym kwasie halogenowym.

Zamiast poddawania oksyhalogenidów frakcjonowanej krystalizacji lub frakcjonowanemu strącaniu, można do oddzielania hafnu i cyrkonu podług wynalazku jako produktów wyjściowych użyć także mieszaniny czterohalogenidów. Poddaje się je frakcjonowanej sublimacji, przez którą ciało pozostałe (niewyparowane) staje się stosunkowo bogatsze w hafn, gdyż czterohalo-

genidy hafnu mają niższe ciśnienie pary, niż czterohalogenidy cyrkonu. W razie potrzeby mogą czterohalogenidy znów łatwo być przeprowadzone w oksyhalogenidy przez rozpuszczenie w wodzie, w odpowiednim kwasie wodorohalogenowym, w alkoholu i t. d., i roztwór może wtedy być dalej przerabiany podług jednego z opisanych sposobów pracy.

Można również opisany wyżej sposób połączyć ze sposobem, w którym oddzielenie hafnu i cyrkonu skutecznia się, wychodząc z roztworu dwufluorków hafnu i cyrkonu, poddając go frakcjonowanej krystalizacji.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oddzielania hafnu i cyrkonu, znamieny używaniem związków halogenowych za wyjątkiem dwufluorków.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny używaniem rozmaitej rozpuszczalności halogenidów hafnu i cyrkonu.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamieny używaniem rozmaitej rozpuszczalności oksyhalogenidów hafnu i cyrkonu.

4. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że oksychlorek cyrkonowy, zawierający hafn, rozpuszcza się w kwasie solnym na ciepło, poczem roztwór pozostawia się do ochłodzenia, przez co wydzielają się oksychlorki bogatsze stosunkowo w hafn, niż roztwór.

5. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamieny tem, że oksyhalogenid doprowadza się do strącenia przez dodanie stężonego kwasu wodorowego halogenowego, rozpuszczalnej soli halogenu, alkoholu lub t. p. substancji do roztworu wodnego lub słabo kwaśnego oksyhalogenidów lub przez dodanie wody do roztworu bardzo kwaśnego oksyhalogenidów.

6. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że mieszanina czterohalogenidów

hafnu i cyrkonu poddaje się częściowej sublimacji, przez co pozostałe ciało staje się stosunkowo bogatsze w hafn od produktu, który się używa jako produktu wyjściowego, poczem ewentualnie przemienia się czterohalogenidy w oksyhalogenidy przez rozpuszczanie w wodzie, w kwasie wodrohalogenowym, w alkoholu i t. d. i otrzymu-

je dalej podług jednego ze sposobów, podanych w zastrz. 2 — 5.

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