

POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 40287

VEB Leuchtstoffwerk Bad Liebenstein *)

Bad Liebenstein, Niemiecka Republika Demokratyczna

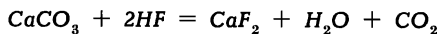
Kl. 12 i 10
C01711/22

Sposób wytwarzania luminescencyjnie i analitycznie czystego fluorku wapniowego

Patent trwa od dnia 8 sierpnia 1955 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania fluorku wapniowego luminescencyjnie i analitycznie czystego, używanego przede wszystkim jako składnik substancji świecących halofosforanowych.

Dotychczas znane są dwa sposoby wytwarzania takiego fluorku. W jednym sposobie otrzymuje się fluorek wapniowy z oczyszczonego węglanu wapniowego i fluorowodoru, przy czym węglan wapniowy otrzymuje się z oczyszczonego roztworu soli wapniowej, najkorzystniej chlorku lub azotanu wapniowego przez wytrącenie za pomocą węglanu amonowego. Reakcja przebiega według równania:



W drugim sposobie wytrąca się fluorek wapniowy z takich samych roztworów soli wapnia za pomocą fluorku amonowego. Obydwa sposoby wykazują szereg poważnych wad.

*) Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest Emil Gutheil.

Wszystkie substancje wyjściowe: CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, HF , NH_4F , winny być w jak największym stopniu wolne od zanieczyszczeń, zwłaszcza od metali ciężkich jak Cu , Fe i Mn i pozostawać w stanie czystym. Praca z rozcieńczonym fluorowodorem jest bardzo niebezpieczna i szkodliwa dla zdrowia, a ponadto używane naczynia ze szkła i porcelany są silnie atakowane przez fluorowódor. Naczynia z platyny lub ołowiu, które jak wiadomo są odporne na działanie fluorowodoru, o większej objętości, nadające się do wytwarzania większych ilości fluorku wapniowego są na ogół niedostępne.

Dalej otrzymany tym sposobem fluorek wapniowy po wytrąceniu posiada konsystencję błotnistą. Utrudnia to bardzo dalszy jego przerób, a zwłaszcza odsączanie.

Przez dodatek roztworu węglanu sodowego, co zalecane jest w podręcznikach analitycznych, można nieznacznie poprawić zdolność sączenia. Poza tym w mulistym osadzie fluorku wapniowego zawarte są sole amonowe, które trzeba usuwać przez prażenie.

Oprócz tego znaczne trudności sprawia wytwarzanie potrzebnego fluorowodoru albo fluorku amonowego. Substancje te są dlatego stosunkowo drogie.

W celu uniknięcia tych niedogodności i pominięcia wytwarzania fluorowodoru z fluorytu postępuje się według wynalazku następująco: fluoryt służący jako materiał wyjściowy, dostępny w sprzedaży w postaci drobno zmielonego proszku z zanieczyszczeniami Fe , Mn , CO_2 i SiO_2 , jak również ze śladami Cu i Mg , wymaga praktycznie tylko usunięcia zanieczyszczeń, aby odpowiadać wymaganej analitycznej i luminescencyjnej czystości.

W tym celu zwykłą handlową mączkę fluorytową wsypuje się w małych ilościach, przy ustawicznym mieszaniu, do gorącego 10%-owego technicznego kwasu solnego. Kwas węglowy związany z metalami stanowiącymi zanieczyszczenia ulatnia się, a metale ciężkie znajdujące się w postaci tlenków lub węglanów rozpuszczają się w kwasie solnym. Dwutlenek krzemu znajdujący się w fluorycie w ilości $1/2$ — 1,5% uchodzi jako czterofluorek krzemu.

Po około 1-godzinnym traktowaniu mączkę fluorytową z kwasem solnym odstawia się do osadzenia się fluorytu, odciąga roztwór kwasu solnego i zadaje osad świeżym roztworem kwasu. Po półgodzinnym ponownym działaniu kwasu solnego zastępuje się go destylowanym kwasem solnym, działając nim każdorazowo przez około $1/2$ godziny, tak długo, aż odciągany kwas będzie wykazywał co najmniej ślady żelaza.

Na koniec oczyszczony fluorek wapniowy przemywa się gorącą wodą, przy czym każdorazowo fluorek wapniowy pozostawia się do odstania i zalenia wody tak długo, aż woda z przemywania będzie zawierała tylko ślady jonów chloru. W końcu fluorek wapniowy możliwie dokładnie oddzielony od wody, praży się jeszcze w temperaturze $600^{\circ}C$ w celu usunięcia ewentualnych organicznych zanieczyszczeń, zwłaszcza kawałków drewna i temu podobnych. Produkt otrzymany tym spo-

sobem jest luminescencyjnie i analitycznie czysty, wykazuje tylko znikome ślady Cu , Mn i Mg , a obecności SiO_2 nie można w nim stwierdzić. W produkcie tym zawartość żelaza wynosi tylko $5,10^{-8}$ — $1,10^{-8}g Fe/g Ca F_2$.

Przykład. Przez rozcieńczenie technicznego kwasu solnego czystą wodą otrzymuje się 200 litrów 10%-ego kwasu ($d = 1,05$). 20 kg fluorytu wprowadza się stopniowo, mieszając, do kwasu ogrzanego do temperatury $80^{\circ}C$, po czym gęstą zawieszinę miesza się w ciągu około 1 godziny. Po odstaniu się fluorytu, odciąga się roztwór kwasu solnego i zastępuje go około 50 l świeżego roztworu. Po półgodzinnym ponownym działaniu kwasu solnego, przy ciągłym mieszaniu, zostaje on również odciągnięty.

Następnie traktuje się pozostałość przy ustawicznym mieszaniu, każdorazowo przez $1/2$ godziny ogrzanym do $80^{\circ}C$ roztworem kwasu solnego, składającym się z 50 l destylowanego kwasu solnego i 50 l czystej wody, tak długo, aż odciągany kwas solny będzie zawierał co najwyżej ślady żelaza. Następnie roztwór kwasu solnego odciąga się i pozostałość dekantuje dwukrotnie 100 litrami gorącej czystej wody. Fluorek wapniowy przemywa się na huczy 40 litrami gorącej czystej wody, możliwie dokładnie oddziela od wody i ogrzewa w misce porcelanowej lub kwarcowej w ciągu około 8 godzin do $600^{\circ}C$.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania luminescencyjnie i analitycznie czystego fluorku wapniowego z fluorytu, znamienny tym, że naturalnie zmielony fluoryt traktuje się wielokrotnie gorącym kwasem solnym i płucze go wodą w celu usunięcia zanieczyszczeń, takich jak CO_2 , SiO_2 , tlenki metali Cu , Fe , Mn , Mg i tym podobne.

VEB Leuchtstoffwerk
Bad Liebenstein

Zastępca: Kolegium Rzeczników Patentowych