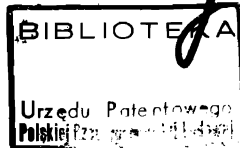


3 listopada 1926 r.

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3954.

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

Kl. ~~12 m 9.~~

12 m 27/00

Sposób oddzielania hafnu i cyrkonu.

Zgłoszono 8 lipca 1924 r.

Udzielono 16 stycznia 1926 r.

Pierwszeństwo: 13 lipca 1923 r. (Danja).

Wynalazek dotyczy sposobu oddzielania pierwiastka liczby atomowej 72, hafnu i cyrkonu, i sposób ten jest głównie tem znamienny, że przy oddzielaniu hafnu i cyrkonu używa się kwasu siarkowego, wykorzystując rozmaitą rozpuszczalność siarczanów cyrkonu, jako połączenia kwasu siarkowego z tlenkiem cyrkonu i cyrkonylu oraz ich soli z jednej strony i odpowiednich związków hafnu z drugiej strony.

Ponieważ minerały cyrkonu roztwarza się najwięcej stężonym kwasem siarkowym lub przez topienie z dwusiarczanem sodu lub t. p. związkami — siarczan cyrkonu przecież łatwo jest rozpuszczalny w wodzie — posiada wielkie znaczenie techniczne fakt, że można używać kwasu siarkowego do oddzielania cyrkonu i hafnu.

Podług niniejszego sposobu postępuje się tak, że traktuje się minerał cyrkonu, zawierający hafn, lub związek cyrkonu, zawierający hafn, stężonym (ewentualnie też rozcieńczonym) kwasem siarkowym, lub topi ze związkami kwasów siarkowych, np. dwusiarczanem sodu. Otrzymuje się tak siarczan cyrkonu — hafnu łatwo rozpuszczalny w wodzie.

Jeśli do wodnego roztworu siarczanu cyrkonowego doda się kwasu siarkowego, to rozpuszczalność siarczanu cyrkonowego się zmniejsza, jeśli natomiast jego zawartość SO_3 przekracza około 60%, rozpuszczalność się znów podnosi. Podobnie ma się sprawa ze związkami hafnu, stosunek, o którym nie wolno zapomnieć przy pracy nad wspomnianymi związkami.

Rozczyn siarczanu cyrkonu—hafnu może być dalej przerabiany na rozmaite sposoby, które to metody prowadzą wszystkie do oddzielenia cyrkonu i hafnu.

Jeśli rozczyń wodny siarczanu cyrkonu—hafnu pozostawia się przez kilka dni w spokoju, to strąca się siarczan zasadowy, mający inny stosunek ilości hafnu i cyrkonu, niż rozczyń pierwotny. Ten siarczan zasadowy zawiera względnie więcej lub mniej hafnu, niż rozczyń pierwotny, zależnie od tego, czy jest roztworzony więcej lub mniej hydrolitycznie.

Czy strącania są bogatsze lub uboższe w hafn, niż materiał, z którego się wychodzi, zależy od rozmaitych czynników, i tak: od różnicy w szybkości, z którą siarczan cyrkonu, względnie siarczan hafnu reaguje z wodą, od różnicy w stosunkach ilościowych rozmaitych utworzonych siarczanów zasadowych i od różnicy w swej rozpuszczalności w wodzie. Te czynniki w wysokiej mierze są zależne od tego, jak mocno rozgrzewa się siarczan celem usunięcia nadwyżkowego kwasu siarkowego, od stężenia i temperatury roztworu, przy których pozostawia się je w spokoju.

Przykład A. Wychodzi się z siarczanu cyrkonowego z zawartością 3% siarczanu hafnowego, który ogrzewa się do 400—500° i rozpuszcza w 50-krotnej ilości wody i potem pozostawia w spokoju przy 40°; wydzieli się siarczan zasadowy, zawierający względnie więcej hafnu, niż produkt, z którego się wyszło. Prowadzi się teraz proces, dopóki żadna zasadowa sól więcej już się nie wydzieli, wtedy rozczyń wyparowuje się i traktuje stężonym kwasem siarkowym, a po usunięciu nadmiaru kwasu znów zamienia sól w „obojętny” siarczan; ten rozpuszczając w wodzie, otrzymuje się frakcje uboższe w hafn niż materiał wyjściowy.

Przez traktowanie w podobny sposób w dalszym ciągu można osiągnąć wydzielenie w stopniu pożądanym, przyczem dla

przyśpieszania strącania może się okazać niezbędnym, aby kwas, zwolniony przez hydrolizę, zobojętnić zupełnie lub częściowo.

Przykład B. Wychodzi się z siarczanu hafnowego z zawartością około 6% siarczanu cyrkonowego i postępuje zresztą tak, jak podano w przykładzie A: pierwsze frakcje zawierają mniej, następne więcej cyrkonu w stosunku do materiału, z którego się wychodzi.

Ponieważ do oczyszczania cyrkonu od zanieczyszczeń, jak żelazo, tytan i t. p. metale, jak wiadomo, wytwarzanie takich związków zasadowych bardzo dobrze się nadaje, może oczyszczanie cyrkonu, względnie hafnu, od innych części składowych być połączone przy tej metodzie pracy z koncentracją hafnu w cyrkonie, względnie z usuwaniem cyrkonu z preparatów hafnu.

Celem strącania siarczanu cyrkonohafnowego można również dodać kwas siarkowy, alkohol lub inne środki strącające, przez co wywołuje się lub przyspiesza strącanie.

Można dalej posługiwać się rozmaitym rozpuszczalnością siarkowych soli złożonych jak $(NH_4)_4 Zr (SO_4)_4 \cdot 5H_2O$; $(NH_4)_4 Zr_4 (OH)_8 (SO_4)_6 \cdot 14H_2O$; $K_4 Zr (SO_4)_4 \cdot nH_2O$; $K_4 (Zr_4) (OH)_{10} (SO_4)_6 \cdot 12H_2O$; $K_4 Zr_4 (OH)_8 (SO_4)_6 \cdot 8H_2O$ i t. d., jako też odpowiednich związków sodu — magnezu i innych. Odpowiednie związki hafnu mają wzór odpowiadający wyżej wspomnianym.

Przy używaniu soli złożonych można np. postępować w ten sposób, że 1 część wagowa siarczanu cyrkonohafnowego rozpuszcza się w 2 częściach wagowych wody, poczem dodaje się do tego roztworu 2 części wagowe siarczanu amonowego.

Przy odparowaniu roztworu przez to powstałego krystalizuje się, przy hydrolitycznym rozszczepieniu kwasu siarkowego, związek zasadowy $(NH_4)_4 Zr (OH)_8 (SO_4)_6 \cdot nH_2O$ (względnie odpowiedni związek haf-

nu). Później, po stężeniu się kwasu siarkowego w roztworze, krystalizuje się związek $(\text{NH}_4)_4 \text{Zr} (\text{SO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (względnie odpowiedni związek hafnu).

Przez dodanie wolnego kwasu siarkowego może krystalizacja tak być prowadzona, że związki ostatnio wspomniane już na początku się wykryszują.

Związki hafnu są łatwiej rozpuszczalne, niż związki cyrkonu i mogą dlatego być oddzielone od nich przez ciągle dalej prowadzone przekrystalizowanie. Związki hafnu przytem koncentrują się w ługach macierzystych.

Nadmiar siarczanu amonowego i t. p. soli sprzyja oddzielaniu i poleca się mianowicie w takich wypadkach, w których chodzi o trudno rozpuszczalne związki złożone, jakimi są np. sole potasowe.

Zamiast krystalizacji można osiągnąć oddzielenie hafnu od cyrkonu także przez strącania częściowe roztworu soli złożonych. Strącanie może być przeprowadzone przez chlorek barowy lub t. p. sole lub przez alkohol.

Można również zmienić sposób pracy, posługując się krystalizacją i strącaniem frakcjonowaniem.

Wkońcu można, zamiast rozpuszczać siarczany cyrkonu-hafnu w wodzie (i roztwór wodnisty przyrządzić dalej podług jednej z dróg opisanych), mieszaninę soli jako taką rozgrzać do temperatury 450° — 600° , przez co siarczan cyrkonu łatwo rozszczepia się na tlenek cyrkonu, ponieważ temperatura rozkładu dla siarczanu hafnu leży wyżej, tak że siarczan hafnu wcale nie lub tylko w bardzo małej mierze rozkłada się na tlenek hafnu i trójtlenek siarkowy. Z mieszaniny rozgrzanej może rozpuszczalny siarczan hafnu być wyciągnięty wodą lub innym odpowiednim środkiem rozpuszczającym, podczas kiedy tlenki nierozpuszczalne pozostają. Tlenki rozpuszczają się, jeśli wykazują po przyrządzeniu opisanem jeszcze pewną zawartość hafnu, w

koncentrowanym kwasie siarkowym, poczem przyrządza się dalej siarczany podług jednego ze sposobów podanych.

Podług ostatnio opisanej metody może rozgrzanie mieszaniny soli także być przeprowadzone w atmosferze trójtlenku siarkowego, przez co osiąga się, że tlenek hafnu, ewentualnie znów powstały, przyjmuje SO_3 i tworzy siarczan, podczas kiedy tlenek cyrkonu tego już nie może.

Temperatura, którą przytem trzeba zastosować, zależna jest od ciśnienia częściowego SO_3 i odpowiednio cokolwiek wyższa, niż w wypadkach, gdzie przeprowadza się rozkład w powietrzu lub w próżni.

Można dalej dodać do mieszaniny soli tlenku barowego lub podobnych ciał, które posiadają bardzo wielkie powinowactwo do kwasu siarkowego i pomiędzy którymi i siarczany cyrkonu i hafnu następuje współzawodnictwo w stosunku trójtlenku siarkowego. Rozkład może być wtedy przeprowadzony przy jeszcze niższej temperaturze niż w pierwszym wypadku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oddzielania pierwiastków liczby atomowej 72, mianowicie hafnu i cyrkonu, znamienny przez zastosowanie kwasu siarkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny przez zastosowanie rozmaitej rozpuszczalności połączeń z kwasem siarkowym, jako siarczany cyrkonowego i siarczany cyrkonowego i ich soli z jednej strony, a odpowiednich związków hafnu z drugiej strony.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że wytwarza się roztwór wodnisty siarczany cyrkonu-hafnowego, który pozostawia się po ewentualnem dodaniu kwasu siarkowego, alkoholu lub innych odpowiednich środków strącających w spokoju, przez co wydziela się sól zasadową, po-

siadającą inny stosunek ilościowy hafnu i cyrkonu, niż rozczyń pierwotny.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że dodaje się do rozczyń siarczanu cyrkono-hafnowego siarczany amonowy lub t. p. związki, przez co wydzielają się przez wykryształizowanie złożone siarczany cyrkono-hafnowe, bogatsze w cyrkon, niż rozczyń.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że dodaje się nadmiar siarczanu amonowego lub t. p. soli.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 4, znamienna tem, że dodaje się do rozczyń złożonych soli odpowiedni środek strącający, jak amonjak, alkalja i t. p. połączenia, przez co powstają osady bogatsze w hafn, niż rozczyń.

7. Sposób oddzielania związków cyrkonu i hafnu, znamienny przez skombinowanie sposobów według zastrz. 4 i 6.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że rozgrzewa się siarczany cyrkono-hafnu aż do temperatury 450° — 600° w powietrzu atmosferycznym, w atmosferze w rodzaju powietrza obojętnego lub w próżni, przez co rozkłada się przeważnie siarczany cyrkonu, poczem wyciąga się siarczany hafnu wodą lub innym odpowiednim środkiem strącającym.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że mieszaninę siarczanów ogrzewa się w atmosferze trójtlenku siarkowego.

10. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że do mieszaniny soli dodaje się przed ogrzaniem tlenek barowy lub inne ciało o wielkiem powinowactwie do kwasu siarkowego.

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