

I października 1927 r.

C016, 7/22

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 6102.

Albert Fritz Meyerhofer
(Zürich, Szwajcaria).

Kl. 12 i 10

12 017/22

Sposób wytwarzania zespolonych kwasów fluorowodorowych.

Zgłoszono 9 marca 1926 r.

Udzielono 20 października 1926 r.

Pierwszeństwo: 20 marca 1925 r. dla zastrz. 3 — 10, 14 — 18; 1 kwietnia 1925 r.

dla zastrz. 1, 2, 11 — 13 (Niemcy).

Wolny kwas krzemowofluorowodorowy otrzymywano dotąd przez działanie kwasu fluorowodorowego na kwas krzemowy. Kwas ten znany jest tylko w roztworze wodnym. Podobnie trzeba było postępować przy wyrobie innych zespolonych kwasów fluorowodorowych. Tak np. kwas borowofluorowodorowy otrzymuje się działając rozwodnionym kwasem fluorowodorowym na kwas borowy, kwas tytanowofluorowodorowy przez działanie rozwodnionego kwasu fluorowodorowego na dwutlenek tytanu.

Zauważono jednak, że można otrzymać zespolone kwasy fluorowodorowe, działając przy podwyższonej temperaturze wodorem, lub związkami wodoru na

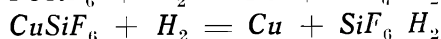
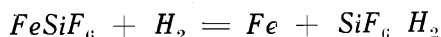
odpowiednie zespolone fluorki metali. Zamiast związków wodorowych można też użyć ich składników. Zasady zespolonych fluorków wchodzących w reakcję chemiczną uzyskuje się przytem w postaci metali lub ich związków.

Nowy sposób polega na tem, że rodniki odnośnych zespolonych kwasów fluorowodorowych reagują szybko i bez przeszkód prawdopodobnie z powodu silnego powinowactwa względem wodoru, albo dlatego że znajduje się w stanie molekularnym, lub w postaci innych związków chemicznych. Jako związki wodoru należy wymienić wodę, siarkowodór, amonjak, metan, acetylen i t. d. Związków tych można używać ewentualnie w mieszaninie

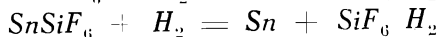
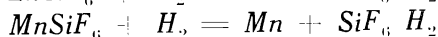
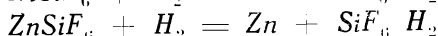
ze sobą lub nawet ze związkami niezawierającymi wodoru.

Tak np. można otrzymać kwas krzemowo-fluorowodorowy działając wodorem na fluorokrzan żelazowy lub miedziowy, przyczem wolne metale żelazo i miedź, oraz kwas krzemowofluorowodorowy otrzymuje się w ilościach teoretycznych.

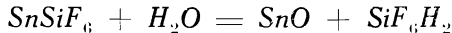
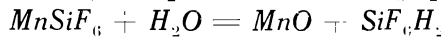
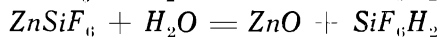
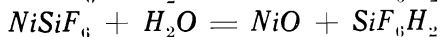
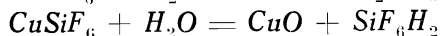
Reakcja odbywa się już przy temperaturze kilkuset stopni.



Przebieg reakcji jest taki sam przy użyciu fluorku boro-żelazowego lub miedziowego albo fluorku tytano-żelazowego lub miedziowego. Także z innych metalicznych związków kwasu fluorowodorowego, jak np. z chromem, niklem i manganem, cyną i t. d., można w ten sposób uzyskiwać czyste metale i zespolone kwasy fluorowodorowe.

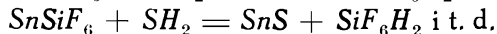
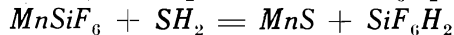
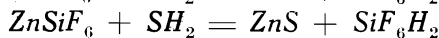
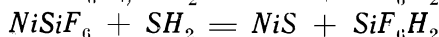
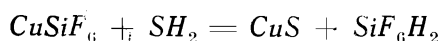


Jeżeli na zespolone fluorki metali działa się wodą przy wysokiej temperaturze, to oprócz zespolonych kwasów fluorowodorowych otrzymuje się odpowiednie tlenki metali np.

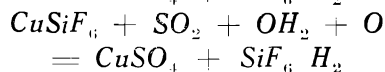
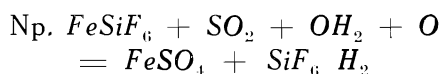


Jeżeli do pary wodnej działającej na fluorek metalu domiesza się tlen lub gaz zawierający tlen, jak np. powietrze, to można niższe tlenki utleniać do wyższego stopnia. Np. $2FeSiF_6 + 2H_2O + O = Fe_2O_3 + 2H_2SiF_6$. Reakcja ta jest możliwa już przy 250°.

Działając siarkowodorem otrzymuje się siarczki np.

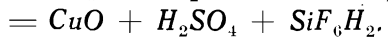
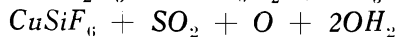
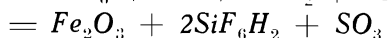
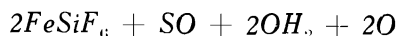


Przebieg reakcji można w różny sposób zmieniać dodając np. oprócz tlenu i pary wodnej jeszcze jakiś związek tlenowy, który może się jeszcze utleniać i ma charakter kwasowy, jak kwas siarkowy. Wtedy z otrzymanego tlenku można wytwarzać sole.

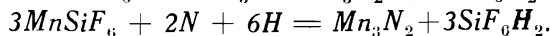
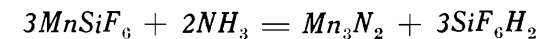


Wolne metale i tlenki wydzielają się w postaci bardzo rozdrobnionej, lecz, mimo to zdolnej do reakcji, tak że mogą działać katalitycznie. Celem przyspieszenia początkowego rozkładu zaleca się dodawanie katalizatorów. Najlepiej używać do tego celu takich ciał, których produktem rozkładu są katalizatory.

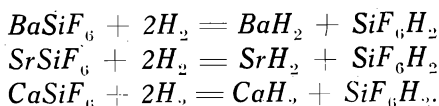
Stosując ten sposób, można otrzymywać nie tylko siarczany żelaza, lecz przy użyciu większej ilości tlenu i odpowiednio regulowanej temperaturze można też wytworzyć SO_3 , względnie SO_4H_2 .



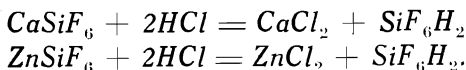
Z tego samego powodu można też otrzymać z amonjaku lub azotu i wodoru azotki, np. działając amonjakiem, lub azotem, i wodorem na fluorek manganowo-krzemowy.



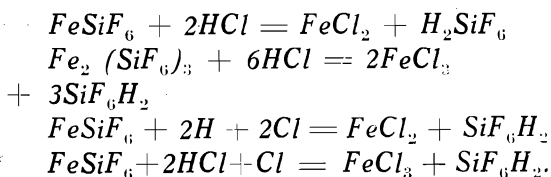
Jeżeli się działa wodorem na fluorki krzemowo-metalowe, których zasady mają dążność do łączenia się z wodorem, to oprócz kwasu krzemowo-fluorowodorowego można też otrzymać związki metali z wodorem.



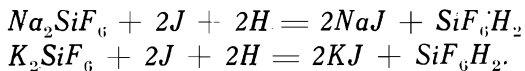
Opisana reakcja może też służyć do wymiany zespolonych kwasów fluorowodorowych w postaci fluorków metali na inne kwasy, co jest ważne np. przy wytwarzaniu bezwodnych chlorków np. cynku, wapnia lub magnezu.



Podobnie działając kwasem solnym i chlorem na fluorek krzemowo-żelazowy można otrzymać chlorek żelaza i kwas krzemowo-fluorowodorowy.

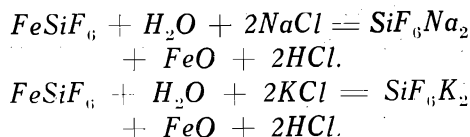


Resztę SiF_6 można też zastąpić jodem działając na fluorki jodem i wodorem.



Przy rozkładzie fluorków krzemowo-metalicznych zapomocą pary wodnej, wodoru lub związków wodoru celem otrzymania kwasu krzemowo-fluorowodorowego lub wogóle zespolonych kwasów fluorowodorowych, można stopień ich stężenia regulować w dowolnych granicach. Ma to znaczenie w wypadkach wytwarzania kwasów, gdy pozostałością są złożone fluorki, których można znowu użyć w innych procesach. Jeżeli np. na fluorek krzemowo-żelazowy działa się równoważnymi ilościami pary wodnej, to otrzymuje się kwas krze-

mowo-fluorowodorowy, który można spożytkować w oddzielnej reakcji do uzyskania wolnego od powietrza i bardzo silnie stężonego kwasu solnego, np. z chlorku sodowego lub potasowego.



Jeżeli otrzymany fluorek rozłoży się znowu w myśl wynalazku, to można w ten sposób otrzymywać kwasy, przeprowadzając przez proces kwas fluorowodorowy, względnie jego składniki, obiegiem kołowym.

Przy wytwarzaniu czystych metali opisanym sposobem można też produkować zespoły dla stopów, jeżeli się zmiesza z sobą odpowiednie ilości kilku soli metalicznych. Metale wydzielają się w stanie bardzo rozdrobnionym, lecz są mimo to niewrażliwe na działanie powietrza, o ile temperatura nie jest za wysoka. Metale są więc czyste, dają się łatwo prasować, a w odpowiednich warunkach można je stopić.

Ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji można doprowadzać pośrednio lub bezpośrednio. W pewnych wypadkach dobrze jest używać gazów np. wylotowych, zawierających duży procent składników redukcyjnych. We wszystkich wypadkach, w których równocześnie wytwarza się metale można wzmacniać redukcję zapomocą ciał stałych domieszanych do fluorków, np. jako domieszki do soli można użyć węgla.

Wodór i jego związki, a także związki niewodorowe, można ewentualnie wytwarzać w samym procesie, wywołując odpowiednie reakcje. Tak np. do fluorków można dodać także ciała stałe, które przy ogrzaniu mogą wydzielać odnośne związki, lub wytwarzają je, reagując z innymi związkami.

Proces można ewentualnie przeprowadzać pod ciśnieniem.

Opisany proces ma wielkie znaczenie dla techniki i znajdzie liczne zastosowania. Tlenki otrzymane w tym procesie mogą być użyte jako barwniki w ceramice, przy emaljowaniu, lakierowaniu, jako domieszka przy fabrykacji gumy, papieru i celuloidu, wogóle przy wyrobie sztucznych materiałów.

Otrzymane tlenki i czyste metale mogą też mieć zastosowanie jako katalizatory. W szczególności proces ten nadaje się dobrze w metalurgii do rozkładania minerałów i rud wszelkiego rodzaju, przyczem opisane tu procesy nie wyczerpują zakresu możliwości praktycznych zastosowań wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania zespolonych kwasów fluorowodorowych, znamienne tem, że zespolone fluorki lub mieszaniny takich fluorków poddaje się przy ogrzaniu działaniu wodoru lub związków wodorowych, albo mieszanin, które zawierają lub wydzielają wodór albo związki wodoru, otrzymując w ten sposób równocześnie metale lub związki metaliczne, przyczem mogą też zachodzić inne jeszcze reakcje.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że używa się wodoru przy równoczesnem wytwarzaniu metalu względnie związków metalu z wodorem.

3. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że używa się amonjaku, przyczem wytwarza się azotki.

4. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że używa się pary wodnej, przyczem wytwarza się tlenki.

5. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że używa się lotnych kwasów jak chlorowodór lub siarkowodór i t. d., przy wytwarzaniu się soli odnośnych kwasów.

6. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że jako mieszanin gazo-

wych używa się wodoru i gazu innych pierwiastków, jak azot lub chlorowiec, przyczem wytwarza się azotki, sole chlorowcowe lub t. p.

7. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że używa się mieszanin wodoru lub jego związków i lotnych kwasów, lub bezwodników kwasowych, przyczem wytwarza się sole.

8. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 7, znamienne tem, że używa się mieszanin, które zawierają składniki utleniające (jak np. powietrze), przyczem wytwarza się produkty uboczne o najwyższym stopniu utlenienia.

9. Wykonanie sposobu według zastrz. 8, znamienne tem, że używa się mieszaniny gazowej dwutlenku siarki pary i tlenu lub gazu zawierającego tlen, przyczem otrzymuje się związki siarki silniej utlenione niż produkty uboczne.

10. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, 7 i 8, znamienne tem, że używa się pary wodnej, zwłaszcza przegrzanej, jako składnika dostarczającego wodoru.

11. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że do złożonych fluorków, mających ulec rozkładowi, dodaje się sole, aby wytworzone, złożone kwasy fluorowodorowe związać bezpośrednio z innemi zasadami i wytworzyć jako produkt uboczny kwas nie zawierający fluoru.

12. Wykonanie sposobu według zastrz. 11, znamienne tem, że do złożonych fluorków dodaje się chlorek alkaliczny i działa się na ogrzaną mieszaninę parą, wskutek czego złożony kwas fluorowodorowy wiąże się z alkalkjami, a produktami ubocznymi są tlenki i chlorowodór.

13. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że do złożonych fluorków, które mają ulec rozkładowi, dodaje się związki dostarczające gazów zawierających wodór.

14. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 i 10, znamienne tem, że używa się mie-

szanin gazowych, które oprócz wodoru, względnie związków wodoru, zawierają jeszcze inne redukujące składniki, szczególnie gazy piecowe.

15. Wykonanie sposobu według zastrz. 1 do 14, znamienne tem, że przerabia się ogrzewając złożone fluorki stosując katalizatory.

16. Wykonanie sposobu według zastrz. 1—15, znamienne tem, że używa się ciał redukcyjnych w stanie stałym, zwłaszcza węgla, aby ułatwić wytwarzanie metali jako produktów ubocznych lub pośrednich.

17. Wykonanie sposobu według zastrz. 1—16, znamienne tem, że przeprowadza się proces przy ciśnieniu wyższem od atmosferycznego.

18. Wykonanie sposobu według zastrz. 1—17, znamienne tem, że wytworzone, wolne złożone kwasy fluorowodorowe spożytkowuje się do odtwarzania złożonych fluorków, które mają być rozłożone.

Albert Fritz Meyerhofer.

Zastępca: M. Kryzan,

rzecznik patentowy.