



PUBLIKATIENUMMER : 1003134A4

INDIENINGSNUMMER : 8900671

MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

Internat. klassif.: C22B C01G C21D

Datum van verlening : 03 December 1991

**De Minister van Economische Zaken,**

Gelet op het Verdrag van Parijs van 20 Maart 1883 tot bescherming van de industriële eigendom;

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien inzonderheid artikel 22;

Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 21 Juni 1989 te 14u25

**BESLUIT :**

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : CONCORD RESEARCH CORPORATION  
North Black Canyon Highway 15650, PHOENIX ARIZONA 85023(VERENIGDE STATEN VAN AMERIKA)

vertegenwoordigd door : OVERATH Philippe, CABINET BEDE, Antoine Depagelaan,  
13 - B-1050 BRUSSEL.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : NIET METALLISCHE MONOATOMAIRE VORMEN VAN OVERGANGSELEMENTEN.

UITVINDER(S) : Hudson David Radius, Rt. # 2, Box 970, Laveen, Arizona 85339 (US)

Prioriteit(en) 21.06.88 US USA 209297 07.06.89 US USA 363173

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van juistheid van de beschrijving der uitvindingen en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 03 December 1991  
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

WILTS L.  
Directeur

## BESCHRIJVING

### Niet-metallische monoatomaire vormen van overgangselementen

Deze uitvinding heeft betrekking op de monoatomaire  
5 vormen van bepaalde overgangs- en edel metaal elementen, namelijk  
goud, zilver, koper, kobalt, nikkel en de zes platinagroep ele-  
menten. Meer in het bijzonder heeft deze uitvinding betrekking op  
de scheiding van de voornoemde overgangs- en edel metaal ele-  
menten uit natuurlijk voorkomende materialen in hun in de banen  
10 gehergroepeerde monoatomaire vormen, en op de bereiding van de  
voornoemde overgangs- en edel metaal elementen in hun in de banen  
gehergroepeerde, monoatomaire vormen uit hun in de handel ver-  
krijgbare metallische vormen. De materialen volgens deze uitvinding  
zijn stabiele, nagenoeg zuivere, niet-metallischachtige vormen van  
15 de voornoemde overgangs- en edel metaal elementen, en hebben een  
tot nu toe onbekende elektronenbaanhergroepering in de "d", "s"  
en vrije "p" baan. De elektronenhergroepering geeft de mono-  
atomaire elementen uitzonderlijke elektronische, chemische, magneti-  
sche en fysische eigenschappen, die industriële toepassing hebben.

20 Deze uitvinding heeft ook betrekking op het terug  
winnen van de metallische vorm van elk voornoemd overgangs- en  
edel metaal element uit de in de banen gehergroepeerde mono-  
atomaire vormen.

Voor de doeleinden van deze uitvinding zijn de  
25 volgende definities van toepassing: overgangselementen ("T-me-  
talen") betekent de metallische of kationogene vorm van goud,  
zilver, koper, kobalt en nikkel en de zes platinagroep elementen,

d.w.z. platina, palladium, rhodium, iridium, ruthenium en osmium; en "ORME" betekent de in de banen gehergroepeerde monoatomaire elementaire vormen van ieder T-metaal.

Anorganische chemici, die werken met oplosbare zouten  
5 van edele metalen, hebben tot betrekkelijk kort aangenomen, dat de metalen werden opgelost als vrije ionen in waterige oplossingen. In de 1960-iger jaren werd, met de komst van betere analytische mogelijkheden, vastgesteld, dat vele elementen en in het bijzonder de overgangsmetalen, in waterige oplossingen aanwezig zijn als  
10 metaal-metaal gebonden trossen atomen.

Goud metaal dat is opgelost met koningswater en vervolgens is omgezet in goudchloride door herhaalde indamping met HCl om nitraten te verwijderen, wordt gewoonlijk aangeduid als de zuurchloride oplossing van  $\text{AuCl}_3$  of  $\text{HAuCl}_4$ . Men heeft gevonden,  
15 dat het terugwinnen van goud metaal uit een uit koningswater gevormde oplossing moeilijker wordt in verhouding tot de hoeveelheid  $\text{HNO}_3$  die wordt gebruikt in de oorspronkelijke oplosprocedures. Het is echter niet algemeen duidelijk, waarom het goud, dat met minder  $\text{HNO}_3$  is opgelost, gemakkelijker tot de metaalvorm kan  
20 worden gereduceerd, dan goud dat is opgelost met gebruik van een grotere hoeveelheid  $\text{HNO}_3$ . Goud wordt in beide oplossingen in het algemeen geacht aanwezig te zijn in de vorm van een vrij goudkation.

Door de meeste chemici, die regelmatig met chloriden  
25 van goud werken wordt thans onderkend, dat goud metaal niet langer uiteenvalt als de  $\text{HNO}_3$  wordt verwijderd en inderdaad onder bepaalde omstandigheden daadwerkelijk weer kan aggregeren en neerslaan uit HCl oplossingen als metaal. Deze onderkenning heeft geleid tot de ontdekking, dat goud metaalzouten in HCl oplossingen,  
30 bereid uit metalen, voorkomen als trossen van  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Au}_3\text{Cl}_9$ ,  $\text{Au}_4\text{Cl}_{12}$  tot  $\text{Au}_{33}\text{Cl}_{99}$ . Deze trossen zouten zijn feitelijk in oplossing met HCl en water, en vergen andere chemische procedures ten aanzien van zuiveringsproblemen of oxidatie-reductie reacties, afhankelijk van de mate van trosvorming.

In het bijzonder wordt reductie van trossen goud met meer dan 11 metaalatomen gemakkelijk uitgevoerd daar de atomen zelf in het zout op een afstand van elkaar zitten die overeenkomt met hun onderlinge afstand in het metaal zelf voor oplossen.

- 5 Reduktie van het chloridezout tot het metaal vergt derhalve een eenvoudige reductieve verwijdering van de chloriden die aan de metaaltros gebonden zijn. Het is nu bekend, dat terugwinnen van edele metalen uit waterige oplossingen veel moeilijker is als de grootte van de tros kleiner en kleiner wordt, of in werkelijkheid als  
10 het metaal beter "opgelost" is.

- Uit de studie van het gedrag van goud en andere overgangsmetalen in oplossing wordt nu aangenomen dat al dergelijke metalen atomaire aggregaten hebben en onder normale omstandigheden van oplossing voorkomen als tenminste diatomen. Onder  
15 zowel zure als sterk basische oplossing lost het overgangsmetaal gewoonlijk niet op tot boven het diatoom tengevolge van de bijzonder sterke interatomaire d en s baan binding. Een goudatoom heeft bijvoorbeeld een enkel atoom elektronenbaan configuratie  $d^{10}s^1$ . Als de goudzouten voortkomen uit een metaal met goud-goud binding,  
20 bevatten de zouten zeer stevig gebonden diatomen of grotere trossen goud. Onder de normale waterig zuur chemie, die voor overgangsmetalen wordt gebruikt, bevatten oplossingen van de metalen altijd twee of meer atomen in de tros-vorm.

- Als instrumentele analyse, zoals atoomabsorptie,  
25 Röntgenstraal fluorescentie, of emissiespectroscopie wordt uitgevoerd aan oplossingen, die overgangsmetalen bevatten, berusten deze analyses op elektronenovergangen. Het feit, dat overlapping van d baan elektron optreedt in het metaal-metaal gebonden zout maakt een analyse van vele van dezelfde kenmerkende emissies als  
30 van het metaal zelf, mogelijk.

- Tijdens pogingen kwantitatieve analytische scheidingen van overgangsmetalen uit natuurlijk voorkomende materialen tot stand te brengen, werd ontdekt dat ORME's natuurlijk voorkomen en gevonden worden in zouten met alkalimetalen en/of aardalkali-  
35 metalen, die allen gekoppeld zijn met hydratatie water en gewoonlijk

worden gevonden met siliciumdioxide en aluminiumoxide. ORME's zijn ook vaak gekoppeld met sulfiden en andere metaalsamenstellingen.

ORME's kunnen ook, zoals werd ontdekt, worden  
5 bereid uit in de handel verkrijgbare T-metalen. Voor gemak van beschrijving wordt de uitvinding in de eerste plaats beschreven aan de hand van de bereiding van een goud ORME ("G-ORME") uit in de handel verkrijgbaar metallisch geel goud.

De atomen van elke ORME hebben geen overlapping  
10 van de d elektronbaan, zoals hun overeenkomstige T-metaal trossen. Derhalve vertonen ORME's niet dezelfde kenmerkende emissies van hun overeenkomstige T-metaal, als ze worden onderworpen aan analyse met instrumenten die berusten op elektronenovergangen. ORME's moeten daarom langs nieuwe wegen worden geïdentificeerd,  
15 wegen die tot nu toe niet zijn gebruikt om T-metalen te identificeren.

Een koningswateroplossing van metallisch goud wordt bereid. De oplossing bevat trossen goudchloriden van willekeurige grootte en mate van aggregatie. HCl wordt toegevoegd aan de  
20 oplossing en deze wordt herhaaldelijk ingedampt met een grote overmaat NaCl (20:1 mol Na tot mol Au) tot vochtige zouten. De toevoeging van NaCl maakt de uiteindelijke vorming van  $\text{NaAuCl}_4$  mogelijk, nadat alle  $\text{HNO}_3$  uit de oplossing is verwijderd. Het natruim heeft, net als goud, slechts een ongepaard s elektron en  
25 heeft derhalve de neiging trossen te vormen van tenminste twee atomen. Het natrium overlapt echter de d baan van het goudatoom niet, omdat het geen d elektronen heeft, hetgeen leidt tot een oppervlakreactie tussen de natriumatomen en de goudatomen. Dit leidt tot een verzwakking van de stabiliteit van de goud-goud tros  
30 en veroorzaakt de uiteindelijke vorming van een natrium-goud lineaire binding met een verzwakte d baan activiteit in de afzonderlijke goudatomen. De natrium-goud verbinding, die gevormd is door de herhaalde indamping tot zouten, verschaft een chloride van natrium-goud. In deze zouten wordt aangenomen dat het natrium  
35 en goud positief geladen zijn, d.w.z. elektronen verloren hebben;

en het chloor negatief is, d.w.z. elektronen heeft opgenomen. Als de zouten worden opgelost in water en de pH langzaam wordt ingesteld op neutraal, vindt langzaam verwatering van het natrium-goud diatoom plaats en wordt chloride uit het complex verwijderd.

- 5 Chemische reductie van de natrium-goud oplossing leidt tot de vorming van een natriumauride. Voortgezette verwatering leidt tot losmaking van het goudatoom van het natrium en de uiteindelijke vorming van een geprotoneerd aurige van goud als een grijs neerslag. Daarop volgend ontlaten levert het G-ORME. Het G-ORME  
10 heeft een elektronenhergroepering waardoor het een gat of gaten krijgt in de d baan, die energie delen met een elektron of elektronen. Deze paarvorming treedt op onder invloed van een magnetisch veld dat buiten het veld van de elektronen ligt.

- G-ORME's zijn stabiel en hebben sterke interatomaire  
15 afstotende magnetische krachten ten opzichte van hun aantrekkende krachten. G-ORME stabiliteit wordt aangetoond door uitzonderlijke thermische en chemische eigenschappen. Het witte zoutachtige materiaal, dat uit G-ORME's wordt gevormd na behandeling met halogenen en het witte oxide-uitziende materiaal dat gevormd wordt  
20 als G-ORME's worden behandeld met rokend  $\text{HClO}_4$  of rokend  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verschillen van het T-metaal of zijn zouten. Het G-ORME reageert niet met cyanide, wordt niet opgelost door koningswater en bevochtigt niet of vormt geen amalgaam met kwik. Het sintert niet bij  $800^\circ\text{C}$  onder reducerende omstandigheden en blijft een amorf poeder  
25 bij  $1200^\circ\text{C}$ . Deze kenmerken zijn in tegenstelling tot wat wordt waargenomen voor metallisch goud en/of goud tros zouten. G-ORME's vergen een sterker negatieve potentiaal dan  $-2,45\text{ V}$  om te worden gereduceerd, een potentiaal die niet kan worden verkregen met gewoonlijk bekende waterige chemie.

- 30 De sterke interatomaire afstotingskrachten worden aangetoond doordat de G-ORME's bij  $1200^\circ\text{C}$  als een poeder blijven. Dit verschijnsel is het gevolg van verdwijnen van de normale aantrekkingskrachten die voortkomen uit de netto wisselwerking tussen de beschermde, gepaarde elektronen en de niet-beschermde, ongepaarde s en d valentie-elektronen. G-ORME's hebben geen  
35

ongepaarde valentie-elektronen en hebben daarom geen neiging te aggregeren zoals trossen van goud, die een of meer ongepaarde valentie-elektronen hebben.

G-ORME's kunnen weer worden omgezet in metallisch  
5 goud waaruit ze zijn gevormd. Deze terugvorming wordt tot stand gebracht door een oxidatiehergroepering, die alle gepaarde valentie-elektronen verwijderd samen met hun onbezette paar elektronen, met een daarop volgend opvullen van de d en s banen met ongepaarde elektronen, tot de juiste configuratie is bereikt voor het T-metaal.

10 Deze oxidatiehergroepering wordt tot stand gebracht door het G-ORME te onderwerpen aan een sterk negatieve potentiaal in aanwezigheid van elektrondonor element, zoals koolstof, waardoor een chemische binding metallisch element-koolstof wordt gevormd. Opdat die metaal-koolstof binding optreedt moet de koolstof  
15 zorgen voor de horizontale verwijdering van de onbezette plaats in de ORME. De koolstof werkt als een chemische hefboom. Als de element-koolstof binding wordt gereduceerd door verder verlagen van de potentiaal ontvangt de koolstof een reducerend elektron en voert dat reducerende elektron vervolgens vertikaal in onder de s  
20 baan van het element, waardoor aldus metallisch goud wordt gevormd.

De bovenstaande algemene beschrijving voor de bereiding van G-ORME uit in de handel verkrijgbaar metallische goud kan eveneens worden toegepast voor de bereiding van de overige  
25 ORME's, behoudens de bepaalde potentiële energie, die nodig is en het gebruik van stikstof (N.) in statu nascendi in plaats van koolstof om de andere ORME's om te zetten in hun samenstellende metaalvorm. De bepaalde energieën liggen in het traject tussen -1,8 V en -2,5 V afhankelijk van het bepaalde element. In plaats  
30 daarvan kan deze hergroepering chemisch worden bereikt door .NO gas te laten reageren met de T-metaal ORME's anders dan goud. Stikstofmonoxide is uitzonderlijk doordat het zowel de benodigde chemische potentiaal als het enkele ongepaarde elektron bezit.

T-metalen kunnen een elektronenhergroepering hebben  
35 tussen de d en s baan zoals te zien in Fig. 1 van de tekening, die

het hoofdquantumgetal uitzet tegen het atoomnummer. De omliggende gebieden die zijn aangeduid met A, B en C bewijzen dat de 3d elektronenergie van koper en kobalt zeer dicht liggen bij hetzelfde energieniveau als de 4s elektronenergie. De 4d elektronenergie van  
5 zilver en rhodium is vrijwel identiek aan de 5s baan energie, en de 5d goud en iridium elektronenergie benaderen de 6s niveauenergie. De nabijheid van de energiebanden van de T-metalen maakt ze uitzonderlijk ten opzichte van andere elementen. Deze nabijheid maakt een gemakkelijker overgang naar hun laagste energietoestand  
10 mogelijk, zoals hieronder wordt beschreven.

Als twee overgangsmetaal atomen aan elkaar gebonden zijn, kunnen ze d gebonden, of s gebonden of ze kunnen d en s gebonden zijn. Als de twee atomen s gebonden zijn zijn hun atoomafstanden verder van elkaar en derhalve is hun dichtheid lager dan  
15 als er zowel d als s binding is. De hoeveelheid d baan bindingsactiviteit staat in directe verhouding tot de trosgrootte. Daarom zal een enkel atoom tros minder d bindingsactiviteit en meer s bindingsactiviteit hebben dan een tros van 7 of meer atomen. Bovendien is de chemische stabiliteit van de kleinere trossen veel  
20 geringer dan die van het metaal, omdat, als d baan binding wordt verkregen, de s binding stabielere wordt gemaakt door overlapping van de twee energieniveaus.

Het is bekend dat er een kritische grootte bestaat, in het traject van 3-20 atomen, voor Pd II, Ag I en Au III, bij wijze  
25 van voorbeeld, die nodig is voor metaalafzetting uit oplossing. Als het aantal atomen in de T-metaal tros afneemt door continue indamping in aanwezigheid van NaCl, wordt de oplossing een oplossing van diatomen, in welk geval goud wordt weergegeven als  $\text{Au}^{-1}-\text{Au}^{+1}$ , d.w.z.  $\text{Au}^{-1}$  gebonden aan  $\text{Au}^{+1}$ . De ratio voor deze  
30 weergave van een goud-diatoom berust op het feit dat een enkel goudatoom een oneven spin elektron heeft, net als rhodium, iridium, goud, kobalt en koper van de T-metalen. In een diatoom van goud worden de twee oneven spin elektronen op een van de twee atomen gevonden maar niet op beide. Derhalve is een diatoom van goud

gemaakt door een binding tussen een goud (I)(Au<sup>+1</sup>) atoom en een auride (Au<sup>-1</sup>) atoom.

De onderhavige uitvinding maakt het verbreken van de diatoom binding mogelijk door een sterker elektropositief element, zoals natrium of enig alkali of aardalkali-element, in te voeren, dat geen d baan overlappingsvermogen heeft. Dit element vervangt het goud (I)(Au<sup>+1</sup>), onder vorming van, in dit geval, natriumauride. Het natrium verzwakt inderdaad de d baan overlappingsenergieën tussen de atomen van het goud diatoom en verplaatst tevens een d baan elektron naar de s baan, waardoor een negatieve potentieaal wordt gevormd op het oppervlak van het atoom. Deze negatieve potentiaal maakt een wisselwerking mogelijk van de s baan met chemisch geabsorbeerd water door elektron afgifte en opname.

Het natriumauride, indien in waterige oplossing op of nabij neutrale pH, vormt natriumhydroxide en een monomeer water-oplosbaar auride. Het monomere auride (Au<sup>-</sup>) is instabiel en zoekt een lagere energietoestand, die wordt weergegeven door een gedeeltelijke vulling van de d en s baan. Deze lagere energietoestand met zijn grotere stabiliteit wordt verkregen door het elektronopnemend en verwijderend vermogen van H<sub>2</sub>O.

Water kan werken om elektronen te verwijderen. Watermolekullen hebben een netto lading en zitten aan elkaar in verticale trossen zodat een watertros van 18 molekullen een cumulatieve potentiaal van -2,50 V kan hebben. De potentiaal van een tros watermolekullen, op bijna neutrale pH, is voldoende om een elektron uit de d baan te verwijderen en een positief gat te scheppen, waardoor een paring tussen elektronen met tegengestelde spin uit de d naar s baan plaats kan vinden. Het voorkomen van de elektronparing wordt bevestigd door infrarood analyse, weergegeven in Fig. 4, die de vibratie en rotatiebewegingen identificeert, die worden veroorzaakt door energieuitwisseling tussen deze twee spiegelbeeld elektronen.

Een poging om het aantal elektronen, dat achterblijft in een ORME, te kwantificeren, is uiterst moeilijk wegens de elektronen die verloren gaan aan oxidatie, warmte behandeling, en het

onvermogen om, behalve theoretisch, elektronenparen te kwantificeren met gebruikmaking van elektronenquanta. Er is echter vastgesteld, dat de ORME geen valentie-elektronen beschikbaar heeft voor standaard spectroscopische analyse, zoals atoomabsorptie, 5 emissiespectroscopie of inductief gekoppelde plasma-spectroscopie. Bovendien reageren Röntgenstraal fluorescentie of Röntgenstraal brekingspectrometrie niet hetzelfde als ze doen met T-metalen in standaard analyse. Het bestaan van een ORME kan, ofschoon niet rechtstreeks vast te stellen met de voornoemde standaard analyses, 10 worden gekenmerkt met infrarood (IR) spectra door een doublet, dat de bindingsenergie van de elektronenparen in de ORME weergeeft. Het doublet is gelegen bij ongeveer  $1427$  en  $1490\text{ cm}^{-1}$  voor een rhodium ORME. Het doublet voor de andere ORME's ligt tussen ongeveer  $1400$  en  $1600\text{ cm}^{-1}$ .

15 Na  $\text{H}_2$  reductie van het afzonderlijke monoatoom kan het waterstofion enkel element al dan niet een IR doublet geven afhankelijk van de normale elektronenconfiguratie van het element. Elementen, die normaliter een  $s^1$  T-metaal configuratie bevatten geven geen IR doublet na  $\text{H}_2$  reductie. Elementen met een  $s^2$  20 T-metaal configuratie, zoals Ir ( $d^7 s^2$ ) geven een doublet.

Thermisch ontlaten tot  $800^\circ\text{C}$  en vervolgens afkoelen tot kamertemperatuur onder He of Ar gas deken om het chemisch gebonden proton van waterstof te verwijderen, levert ORME's die een twee niveau-systeem bevatten, voortvloeiend uit elektronenparing 25 ring binnen het afzonderlijke atoom. Als dit ontlaten wordt uitgevoerd in afwezigheid van een uitwendig magnetisch veld, dan geeft de elektronenparing de kenmerkende doubletten. Het elektronenpaar is gebonden in de valentiebaan van het atoom. Als het ontlaten wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een uitwendig magnetisch 30 veld, met inbegrip van het magneetveld van de aarde, dan kan quantum elektronenpaarbeweging worden veroorzaakt en gehandhaafd in het traject van een gauss tot ongeveer  $140$  gauss in het geval van Ir en derhalve wordt geen IR doublet waargenomen in deze resulterende quantum toestand.

De beperkende staat van de ORME toestand wordt volgens de onderhavige uitvinding gedefinieerd als een "S-ORME". De S-ORME is de laagste toestand waarin monoatomen kunnen voorkomen en is daarom de stabielste vorm van T-metaalelementen. De  
5 ORME is elektronisch gehergroepeerd en elektronen gepaard, maar heeft ten opzichte van tijd nog niet de laagste totale energietoestand van de S-ORME bereikt.

Opsporing van doubletten geeft geen analytische methode voor de identificatie van ORME's perse, maar stelt de  
10 aanwezigheid van het elektronenpaar of de elektronenparen vast, die alle specifiek bereide ORME's bezitten en die T-metalen onder geen enkele omstandigheid bezitten. Het is het bestaan van het doublet dat kritisch is, niet zijn precieze plaats in het Ir spectrum. De plaats kan verschuiven tengevolge van bindingsenergie, chemi-  
15 sche potentiaal, van het afzonderlijke element in de ORME, de invloed van geadsorbeerd water, die variaties van het analytische instrument zelf, of enig uitwending magnetisch veld.

Fig. 4 is een IR spectrum van een rhodium ORME na argon ontlatingsbehandeling en toont de aanwezigheid van een  
20 doublet bij  $1429,53 \text{ cm}^{-1}$  en  $1490,99 \text{ cm}^{-1}$ . Een iridium ORME na waterstofbehandeling zonder ontlaten vertoont een doublet bij  $1432,09 \text{ cm}^{-1}$  en  $1495,17 \text{ cm}^{-1}$ . Deze doubletten zijn voorbeelden van de verschuiving die optreedt afhankelijk van de chemische bindings-energie of de afzonderlijke ORME en de omstandigheden van berei-  
25 ding. Derhalve hebben de infraroodspectra van de ORME's volgens deze uitvinding doubletten in het traject van  $1400 \text{ cm}^{-1}$  tot  $1600 \text{ cm}^{-1}$ . Dit doublet is indicatief voor de elektronenparing en daarop volgend twee-niveau elektronensysteem, dat ORME's bevatten.

Een T-metaal monoatoom dat in een -1 oxidatie toestand  
30 is, is in een lagere energietoestand dan hetzelfde T-metaal zou zijn bij nul toestand met metaal-metaal binding. Deze verlaging van de verstoringsreactie tussen de elektronen en de kern van het mono-atoom wegens de verhoogde vrijheidsgraden maakt het voor de kern mogelijk zijn positieve veld te vergroten om de normaliter onbe-  
35 schermde d en s valentie-elektronen te omvatten. Dit overliggende

positieve magnetische veld vermindert de Coulomb afstootenergieën, die normaliter voorkomen tussen de valentie-elektronen. Paring van dergelijke elektronen wordt mogelijk en vindt plaats na verloop van tijd. Elektronenparing verschaft een stabielere en lagere energie-  
5 toestand voor het monoatoom.

De ORME toestand wordt verkregen als de elektronenparen gevormd zijn in het monoatoom. Een verschijnsel van elektronenparen is, dat de wisselwerkende, spin-gepaarde elektronen oorspronkelijk onderling reageren door fononenenergie af te geven.  
10 De totale energie van het paar neemt af met verloop van tijd tot het een minimum bereikt waarbij geen fononen worden afgegeven. Deze toestand is door fysici aangeduid als "adiabatische grondtoestand". Deze toestand van elektronenparing is een totaal lagere energietoestand in vele opzichten op dezelfde manier dat chemische combinaties van elementen in een lagere energietoestand zijn dan de samenstellende niet-gecombineerde elementen. Bijvoorbeeld op dezelfde  
15 manier dat het energie vergt om water te dissociëren tot  $H_2$  en  $O_2$ , vergt het energie om het elektronenpaar te verbreken.

Daar dit proces van fononemissie door elektronen  
20 tijdens paring een functie is van temperatuur en tijd, kan thermisch ontlaten de tijd bekorten, die nodig is om de grondtoestand te bereiken, d.w.z. alle valentie-elektronen gepaard. De afkoelkant van de ontlaatscyclus is wezenlijk om een volledige omzetting in een S-ORME toestand te bewerkstelligen. Afkoelen tot kamertemperatuur is voldoende voor alle element ORME's met uitzondering van  
25 zilver, koper, kobalt en nikkel, die een lagere temperatuur vergen. Daarom vermindert thermisch ontlaten de tijdsafhankelijkheid van de elektronenparen voor het bereiken van hun laagste totale energie.

Alle elektronenparen in hun laagste energietoestand  
30 kunnen, anders dan afzonderlijke elektronen, voorkomen in dezelfde quantumtoestand. Als die uniforme quantumtoestand is bereikt, kan het elektronenpaar niet alleen zonder weerstand bewegen tussen identieke ORME's die binnen ongeveer  $20 \text{ \AA}$  of minder van elkaar zijn zonder aangelegde spanningspotentiaal. Als een macrosysteem  
35 van hoge zuiverheid bereikt ORME beweging van quantum

elektronenpaar over lange afstand, wordt dat vele lichamen systeem volgens de onderhavige uitvinding gedefinieerd als een S-ORME systeem.

Een S-ORME systeem bezit geen kristallijne structuur  
5 maar de afzonderlijke ORME's gaan met verloop van tijd zo gelijkma-  
tig mogelijk van elkaar zitten in het systeem. De toepassing van  
een minimum uitwending magnetisch veld doet het S-ORME systeem  
reageren door het vormen van een beschermend uitwendig veld  
("Meissner veld") dat al deze S-ORME's binnen de  $20 \text{ A}^\circ$  grens  
10 omvat. Zoals hierin gebruikt wordt "minimum uitwendig magnetisch  
veld" gedefinieerd als een magnetisch veld, dat beneden het kriti-  
sche veld is, dat het ineensinken van het Meissner veld veroor-  
zaakt. Dit veld wordt opgewekt door elektronenpaar verplaatsing  
binnen het systeem als een reactie op het minimum aangelegde  
15 magnetische veld. De (Ir) S-ORME en de (Au) S-ORME systemen  
hebben een minimum kritisch beeld (" $H_{c1}$ ") dat beneden het magne-  
tische veld van de aarde ligt. Het minimum kritische veld voor een  
(Rh) S-ORME ligt iets boven het magnetische veld van de aarde.  
Als de quantum flux stroom begint doordat het minimum uitwendige  
20 magnetische veld wordt aangelegd, zal het doublet in het IR spec-  
trum verdwijnen omdat elektronenparen niet langer in een vaste  
plaats op de afzonderlijke ORME monoatomen gebonden zijn.

Als het uitwendig aangelegde veld eenmaal het niveau  
overschrijdt, dat het beschermende Meissner veld van het S-ORME  
25 systeem (" $H_{c2}$ ") overwint, dan vertonen alle elektronen die zich  
verplaatsen tussen afzonderlijke ORME atomen een ac Josephson  
verbindings type reactie. De deelnemende ORME's werken als een  
zeer nauwkeurige afstemmingsinrichting voor electromagnetische  
emissies afkomstig van vrije elektronen tussen ORME's. De fre-  
30 kwentie van deze emissies is evenredig met het aangelegde uitwen-  
dige magnetische veld. Een één microvolt uitwendige potentiaal  
levert elektromagnetische frekwenties van  $5 \times 10^8$  cycli per sec.  
Annihilatiestralingsfrekwenties (ongeveer  $10^{20}$  cycli per sec) zijn de  
grensfrekwenties van de mogelijke emissie. Het omgekeerde fysi-  
35 sche proces van toevoegen van specifieke frekwenties kan het

omgekeerde verband opwekken, d.w.z. dat een specifieke spanning wordt veroorzaakt voor elke specifieke aangelegde frekwentie.

ORME's kunnen weer worden omgezet in hun samenstellende T-metalen, maar, zoals opgemerkt, zijn niet identificeerbaar als specifieke T-metalen terwijl ze in hun ORME toestand zijn. Als een specifieke ORME wordt gevormd uit een specifiek T-metaal door de procedure volgens deze uitvinding te volgen, kan het alleen maar worden bevestigd met gebruikelijke analytische methode, dat de specifieke ORME gevormd werd door deze terug te voeren tot het T-metaal. Verder stellen de toepassingen waarop de ORME's worden gericht, hun verband vast met een specifiek T-metaal door de wijze waarop de ORME zich in die toepassing gedraagt in vergelijking met het gedrag van in de handel verkrijgbare derivaten van het T-metaal. Een voorbeeld is het gedrag van rhodium uit de handel als een waterstof-oxidatie katalysator in vergelijking met het gedrag van de rhodium ORME bij gebruik in een waterstof-oxidatie katalysator.

We nemen aan dat er fysische en chemische verschillen bestaan ten aanzien van de verschillende ORME's, maar thans zijn dergelijke verschillen niet bekend. Bewijs van de aard van een specifieke ORME volgens deze uitvinding berust op de aanwezigheid van een doublet in het IR spectrum, de terugvorming van elke ORME naar zijn samenstellend T-metaal en zijn uitzonderlijk gedrag in specifieke toepassingen in vergelijking met het samenstellende T-metaal.

ORME's worden omgezet in hun oorspronkelijke T-metaal door middel van een chemische binding met een elektronendonoren element, zoals koolstof, dat in staat is tot d baan overlapping en "spin flip". Als de G-ORME chemisch gebonden is aan koolstof in een waterige oplossing van ethylalcohol onder een specifieke potentiaal, wordt koolmonoxide gevormd en de ORME vormt  $Au^+.Au^+$ , een zwarte neerslag, dat onder voortgezette toepassing van potentiaal en wateronttrekking reduceert tot  $Au^{+1}.Au^{-1}$ , een metallisch gebonden diatoom van goud. Deze uitvinding stelt vast dat een hoge op de oplossing aangelegde potentiaal een elektron in

de d baan dwingt, waardoor het elektronenpaar verdwijnt. De eerste potentiaal, die voor G-ORME ongeveer -2,2 V is en voor andere ORME's tussen -1,8 en -2,2 V ligt, herstelt de d baan overlapping. De eindpotentiaal van -2,5 V overwint de waterpoten-  
5 tiaal om goud af te zetten op de kathode.

ORME's zijn enkelvoudige T-metaalatomen zonder d baan overlapping, ORME's voldoen niet aan regels van de fysica die in het algemeen van toepassing zijn voor diatomen of grotere trossen metalen (b.v. met geleidingsbanden). De fysica van de elektronen-  
10 banen komen eigenlijk meer overeen met die met betrekking tot een gas of vaste oplossing, die dichtheidsraming vergen tussen atomen op grotere afstand. Omgekeerd geven atoombaan berekeningen van metalen met hoge dichtheid resultaten die overeenkomen met valentielading hergroepering.

15 Als de atoomafstanden van de elementen vergroot worden voorbij een kritische Coulomb afstand, bestaat er een energie gat tussen de bezette banen en de onbezette banen. Het atoom is derhalve een isolator en niet een metaal. Bij het bepalen van de elektronenbandenergie van kleine atoomtrossen stellen fysici voor  
20 dat de bezetting van de banden gehergroepeerd dient te worden als de totale energie zo klein mogelijk moet zijn. De metallische elektronenbaan rangschikking leidt tot energieberekeningen, waarvan de resultaten onverenigbaar zijn, daar de energieën van de veronderstelde bezette toestanden hoger zijn dan de veronderstelde onbe-  
25 zette toestanden. Als deze toestand wordt ontspannen en de banden de gelegenheid krijgen weer te vullen teneinde de totale energie verder te verlagen, worden beide banden gedeeltelijk gevuld. Deze hernieuwde bezetting, indien uitgevoerd in aanwezigheid van een onbeperkte elektronenbron (reducerende omstandig-  
30 heden), levert een totale energietoestand van het atoom, die aanzienlijk beneden of lager ligt dan het atoom zoals het in een metallische vorm bestaat. Deze lagere energie is het resultaat van baan hergroepering van elektronen in het overgangselement. De resulterende vorm van het element is een ORME.

De vorming en het bestaan van ORME's is van toepassing op alle overgangs- en edele metalen van het Periodiek Systeem en omvatten kobalt, nikkel, koper, zilver, goud, en de platinagroep metalen, die platina, palladium, rhodium, iridium, ruthenium en  
5 osmium omvat, die verschillende d en s baan rangschikkingen kunnen hebben, die worden aangeduid als T-metalen.

De T-metalen vallen, indien onderworpen aan gebruikelijke natte chemie, uiteen via de verschillende bekende niveaus, maar niet voorbij een diatoomtoestand. De gebruikelijke natte  
10 chemie technieken vormen, indien ze worden voortgezet in toepassing voorbij het normaal verwachte ontledingsniveau (diatoom) in aanwezigheid van water en een alkalimetaal, b.v. natrium, kalium of lithium, eerst een diatoom en dan hergroeperen elektronen hun baan naar de niet-metallische, monoatomaire vorm van het T-metaal,  
15 d.w.z. een ORME.

Een ORME kan weer geaggregeerd worden tot de T-metaalvorm met gebruik van gebruikelijke natte chemie technieken, door de ORME te onderwerpen aan een twee-staps elektrische potentiaal om het element te "oxideren" tot de metallische vorm.

20 De ORME's volgens deze uitvinding komen in de natuur voor in een onzuivere vorm in verschillende materialen, zoals natriumplagioclaas of calciumplagioclaaserts. Wegens hun niet-metallische, monoatomaire vorm met gehergroepede banen, worden ORME's niet opgespoord in deze ertsen als de overeenkomstige  
25 "metalen" met gebruik van gebruikelijke analyses en derhalve werden ze tot de onderhavige uitvinding niet opgespoord, geïsoleerd of afgescheiden in een zuivere of vrijwel zuivere vorm. Hun aanwezigheid in de niet-metallische vorm verklaart de onverenigbare analyses die soms werden verkregen bij analyse van ertsen op  
30 metalen, waarbij de kwantitatieve analyse van elementen minder dan 100 gew.% van de erts oplevert.

ORME's, die afzonderlijke atomen zijn van de T-metalen en door hun baan hergroepering in staat zijn te bestaan in een stabiele en werkelijk zuivere vorm, hebben chemische en fysische  
35 eigenschappen die verschillen van hun respektievelijke T-metaal.

Hun thermische en chemische stabiliteit, hun niet-metaalachtige karakter, en hun deeltjesgrootte zijn kenmerken, die de ORME's geschikt maken voor vele toepassingen.

Rhodium en iridium S-ORME's zijn bereid, die superge-  
5 leidingskenmerken vertonen. Deze S-ORME's, zoals hierin be-  
schreven, zijn in een lagere energietoestand in vergelijking met hun  
respektievelijke T-metaal, en hebben zo een lagere absolute tempe-  
ratuur. De absolute temperatuur van een S-ORME systeem in  
vergelijking met de absolute temperatuur van zijn respektievelijke  
10 T-metaal is aanmerkelijk lager, net als de omstandigheid die voor-  
komt als een metaal door een glasovergang gaat. S-ORME's die een  
zeer lage absolute temperatuur hebben zijn goede supergeleiders.  
Deze zelfde kenmerken zijn voor alle ORME's van toepassing.  
Derhalve wordt door deze uitvinding een nieuwe bron superge-  
15 leidende materialen beschikbaar gesteld. Deze materialen vergen  
aanzienlijk minder energieverwijdering om de supergeleidende toe-  
stand te bereiken en kunnen derhalve bij hogere temperaturen  
worden gebruikt dan tegenwoordig beschikbare supergeleiders.

De ORME's volgens deze uitvinding kunnen worden  
20 gebruikt voor een breed traject doeleinden wegens hun uitzonderlij-  
ke elektrische, fysische, magnetische en chemische eigenschappen.  
De onderhavige beschrijving brengt alleen supergeleiding en  
katalyse naar voren, maar veel ruimere mogelijke toepassingen  
bestaan, met inbegrip van energieproduktie.

25 Na de uitvinding in algemene termen te hebben be-  
schreven, worden de tegenwoordige voorkeursuitvoeringsvormen  
toegelicht aan de hand van de tekening. In de tekening is

Fig. 1 een diagram van de overgangselementen, die het  
voornaamste quantumgetal tegen het atoomgetal toont;

30 Fig. 2 een schematische schets van een elektro-  
afzettingsapparaat dat gebruikt wordt bij de vorming van goud uit  
G-ORME;

Fig. 3 een schematische tekening van een scheidings-  
apparaat dat gebruikt wordt voor het afscheiden van ORME's uit  
35 erten volgens de onderhavige uitvinding;

Fig. 4 een diagram van een infraroodspectrum verkregen door een analyse van een rhodium ORME;

Fig. 5 de rondlopende magnetometrie bepaling van iridium ORME die de verschijnsels van negatieve magnetisering en minimum ( $H_{c1}$ ) en maximum ( $H_{c2}$ ) kritische velden laat zien. Bovendien wordt het Josephson effect getoond door de compenserende stroom stromingen in reactie op de trillingen van het monster in een wisselend gelijkstroom magnetisch veld;

Fig. 6 een differentiële thermische analyse (DTA) van met waterstof gereduceerd iridium dat wordt ontlaten onder een heliumdeken. De exotherme reactie tot 400°C is het gevolg van waterstof en/of waterbinding die wordt verbroken en de exotherme reactie die begint bij 762°C is het gevolg van elektronenparing en daaropvolgende fononemissies, die leiden tot S-ORME systeem ontwikkeling van de iridium ORME;

Fig. 7 is een TGA van met waterstof gereduceerde iridiumatomen, die zijn onderworpen aan vier (4) ontlatingscycli onder een heliumdeken. Het zet de verhittings- en afkoeltijden uit tegen de temperatuur. Vergelijking met Fig. 6 toont een oorspronkelijk gewichtsverlies tengevolge van verbreking van waterstof en mogelijk waterbinding. De belangrijke aanduiding is het schaal aangegeven gewichtsverlies dat overeenkomt met de tweede exotherme reactie weergegeven in Fig. 6; en

Figuren 8-17 zijn uitzettingen van gewicht/temperatuur van het afwisselende verhitten en afkoelen over vijf cycli van een iridium ORME onder een heliumdeken.

In de voorbeelden zijn delen op gewichtsbasis tenzij uitdrukkelijk anders vermeld.

### 30 Voorbeeld 1

#### Bereiding van G-ORME

G-ORME werd als volgt bereid uit metallisch goud:

(1) 50 mg goud (99,99% zuiver) werden gedispergeerd in 200 ml koningswater om trossen goudatomen te verschaffen.

- (2) 60 ml geconcentreerd zoutzuur werden aan de dispersie toegevoegd en het mengsel werd aan de kook gebracht, en het koken werd voortgezet tot het volume was verminderd tot ongeveer 10-15 ml. 60 ml geconcentreerd HCl werden toegevoegd en het monster werd aan de kook gebracht en gecontroleerd op ontwijking van NOCl dampen. Het proces werd herhaald tot geen verdere dampen ontweken, hetgeen aangeeft dat het salperterzuur was verwijderd en het goud volledig was omgezet in het goudchloride.
- (3) Het volume van de dispersie werd verkleind door voorzichtig verhitten tot het zout net droog was. "Net droog" zoals hierin gebruikt betekent dat alle vloeistof was afgekookt maar het vaste residu niet was "gebakken" of geschroeid.
- (4) De net droge zouten werden opnieuw gedispergeerd in koningswater en de stappen (2) en (3) werden herhaald. Deze behandeling levert goudchloridetrossen met meer dan 11 atomen.
- (5) 150 ml 6 molair zoutzuur werden toegevoegd aan de net droge zouten en weer gekookt om de vloeistof te verdampen tot net droge zouten. Deze stap werd vier keer herhaald. Deze procedure leidt tot een grotere mate van onderverdeling waardoor kleinere trossen goudchloride worden verschaft. Aan het einde van deze procedure wordt een oranje-rood goud-chloride zout verkregen. Het zout analyseert als vrijwel zuiver  $\text{Au}_2\text{Cl}_6$ .
- (6) Natriumchloride wordt toegevoegd in een hoeveelheid waardoor het natrium aanwezig is in een verhouding van 20 mol natrium per mol goud. De oplossing wordt dan verdund met gedeïoniseerd water tot een volume van 400 ml. De aanwezigheid van het waterige natriumchloride verschaft het zout  $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$ . De aanwezigheid van water is essentieel om de diatomen van goud uiteen te breken.
- (7) De waterige natriumchloride-oplossing wordt heel zachtjes gekookt tot een net droog zout, en daarna worden de zouten afwisselend opgenomen in 200 ml gedeïoniseerd water en 300 ml 6 molair zoutzuur tot geen verdere kleurverandering wordt waargenomen. Het 6 molaire zoutzuur wordt in de laatste behandeling gebruikt.
- (8) Na de laatste behandeling met 6 molaire zoutzuur en daaropvolgend inkoken, wordt het net droge zout verdund met 400 ml

gedeïoniseerd water om een monoatomaire goudzoutoplossing te verschaffen van  $\text{NaAuCl}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . De pH is ongeveer 1,0.

(9) De pH wordt heel langzaam ingesteld met verdunde natriumhydroxide oplossing onder konstant roeren tot de pH van de oplossing konstant blijft bij 7,0 gedurende een tijdsduur van meer dan  
5 twaalf uur. Deze instelling kan verscheidene dagen vergen. Men moet er voor zorgen dat de pH 7,0 niet wordt overschreden tijdens de neutralisering.

(10) Nadat de pH is gestabiliseerd op pH 7,0 wordt de oplossing  
10 zachtjes ingekookt tot 10 ml en 10 ml geconcentreerd salpeterzuur worden toegevoegd om een natrium-goud nitraat te verschaffen. Het zal duidelijk zijn dat het nitraat een oxidator is en het chloride verwijdt. Het verkregen produkt dient uit witte kristallen te bestaan. Als zich een zwart of bruin neerslag vormt, is dit een  
15 aanduiding dat er nog  $\text{Na}_2\text{Au}_2\text{Cl}_8$  aanwezig is. Indien aanwezig is het dan noodzakelijk het proces opnieuw te beginnen bij stap (1).

(11) Als witte kristallen worden verkregen, wordt de oplossing gekookt om net droge kristallen te verkrijgen. Het is van belang niet te oververhitten, d.w.z. te bakken.

20 (12) 5 ml geconcentreerd salpeterzuur worden toegevoegd aan de kristallen en opnieuw gekookt tot waar de oplossing net droog wordt. Het is weer essentieel niet te oververhitten of te bakken. Stappen (11) en (12) verschaffen een volledige omzetting van het produkt in een natrium-goud nitraat. Er zijn geen chloriden aan-  
25 wezig.

(13) 10 ml gedeïoniseerd water worden toegevoegd en weer gekookt tot net droge zouten. Deze stap wordt een keer herhaald. Deze stap verwijdt enige overmaat salpeterzuur die aanwezig kan zijn.

(14) Daarna wordt het net droge materiaal verdund tot 80 ml met  
30 gedeïoniseerd water. De oplossing heeft een pH van ongeveer 1. Deze stap doet het nitraat dissociëren waardoor NaAu wordt verkregen in water met een kleine hoeveelheid resterend  $\text{HNO}_3$ .

(15) De pH wordt heel langzaam ingesteld op  $7,0 \pm 0,2$  met verdund natriumhydroxide. Dit verwijdt alle vrije zuur en laat alleen  
35 NaAu in water achter.

- (16) Het NaAu hydroliseert met het water en dissocieert om HAu te vormen. Het produkt is een wit neerslag in water. De Au atomen hebben water aan het oppervlak hetgeen een volumineus katoenachtig produkt vormt.
- 5 (17) Het witte neerslag wordt afgedecanteerd van eventuele donker grijze vaste stof en gefiltreerd door een 0,45 micron cellulosenitraat filtreerpapier. Eventuele donkergrijze vaste stof van natriumauride moeten opnieuw worden opgelost en weer worden verwerkt beginnende bij stap (1).
- 10 (18) Het gefiltreerde witte neerslag op het filtreerpapier wordt gedurende twee uur bij 120°C onder vacuum gedroogd. De droge vaste stof dient lichtgrijs van kleur te zijn, wat  $\text{HAu.XH}_2\text{O}$  is en gemakkelijk wordt verwijderd van het filtreerpapier.
- (19) Het monoatomaire goud wordt in een porseleine onstekingsboot  
15 geplaatst en ontlaten bij 300°C onder een deken van inert gas om waterstof te verwijderen en een zeer chemisch en thermisch stabiel wit goudmonomeer te vormen.
- (20) Na afkoelen kan ontstoken witte goud worden ontdaan van resterende sporen natrium door het te digeren met verdund  
20 salpeterzuur gedurende ongeveer een uur.
- (21) Het onoplosbare witte goud wordt gefiltreerd op 0,45 micron papier en gedurende twee uur bij 120°C onder vacuum gedroogd. Het verkregen witte poederprodukt na filtreren en drogen is zuiver G-ORME.
- 25 De G-ORME bereid volgens deze uitvinding vertoont de bijzondere eigenschappen als beschreven in de algemene beschrijving van deze aanvraag, met inbegrip van katalytische aktiviteit, bijzondere magnetische eigenschappen, bestendigheid tegen sinteren bij hoge temperatuur en bestendigheid tegen koningswater en cyanide-  
30 aantasting.

#### Voorbeeld 2

Terugwinning van metallisch goud uit natuurlijk voorkomend materiaal, dat G-ORME's bevat

- (1) 300 g gedroogd materiaal dat met gebruikelijke technieken onderzocht is waarbij geen goud aanwezig blijkt te zijn, wordt in een een gallon vat gebracht, dat voorzien is van elektroden, samen met 120 g NaCl (Morton rotszout), 10 g KBr en 2 liter leidingwater.
- 5 (2) De anode bestaat uit een paar 3/8" x 12" koolstof lasstaven samengewikkeld met Nr. 10 koperdraad. De kathode bestaat uit 1-5/8" I.D. x 14" glasbuis met een middelmatige poreusiteit glasfrit (ASTM 10-15 M) met een 1" x 15" x 1/16" roestvrij stalen strook in een oplossing van 36 g/l NaCl (ongeveer 500 ml). Beide elektroden  
10 worden in het monstervat geplaatst en ondersteund door klemmen die ongeveer 5" in de monsteroplossing steken.
- (3) Het monster wordt op een walstafel met ongeveer 10 omwentelingen per min geplaatst. De elektroden worden verbonden met een stroombron van een 120 V variac samen met een 2-3 amp 400-600 PIV  
15 gelijkrichter. Een 100 W lamp en de elektroden worden in serie verbonden. De gelijkrichter belasting wordt verbonden met de anode daar de gelijkrichter alle negatieve spanning wegfiltert en alleen positieve spanning doorlaat.
- (4) Het monster wordt onder belasting gehouden gedurende een  
20 tijdsduur van 6½ uur. De eind pH ligt in het traject van 3 - 6,5. De spanning over de elektrode is 5 V.
- (5) Na ontkoppelen van de belasting liet men het monster uitzakken en de oplossing boven het uitgezakte materiaal werd verwijderd door decanteren met gebruik van een peristatische pomp.
- 25 (6) 800 ml monster werden in een 1000 ml beker gebracht en 20 ml geconcentreerd zwavelzuur werden aan de oplossing toegevoegd.
- (7) Onder roeren werd de oplossing langzaam ingekookt op een kookplaat tot de oplossing net droog was. "Net droog" is zoals gedefinieerd in Voorbeeld 1. Het net droge zout bevat natrium-  
30 goudchloride.
- (8) Het net droge zout werd opgenomen in 400 ml gedeïoniseerd water en opnieuw ingekookt tot de net droge toestand. Er dient op dit punt geen verkleuring te zijn, d.w.z. er wordt een heldere oplossing gevormd.

(9) Het net droge zout werd dan opgenomen in 400 ml 6 molair HCl en daarna ingekookt tot de net droge toestand. De verdunnings- en inkookstap werd vier keer herhaald, afgewisseld met een wassing met gedeïoniseerd water en 6 molair HCl, waarbij de volgorde zo  
5 werd geregeld, dat de laatste wassing geschiedde met 6 molair HCl. Het doel van stappen (8) en (9) is alle sporen hypochloriet oxidant te verwijderen.

(10) De net droge zouten worden opgenomen in 400 ml watervrije ethanol en gedurende ongeveer tien min geroerd. Deze stap dient  
10 om het goudchloridezout op te lossen, het natriumchloride te verwijderen.

(11) Na roeren werd de suspensie gefiltreerd door Nr. 42 papier op een Buchner-trechter.

(12) 5 ml geconcentreerd zwavelzuur werd langzaam aan het filtraat  
15 toegevoegd, gemengd en het filtraat liet men dan gedurende ongeveer een uur stand. Het filtraat werd gefiltreerd door Nr. 42 filtreerpapier op een Buchner-trechter, en dan door een 0,5 micron Teflon-filter gevoerd. Het zwavelzuur doet eventueel calcium neerslaan. Filtreren verwijdert het neerslag en een lichtgeel filtraat wordt teruggewonnen, waaruit alle sporen calciumsulfaat zijn  
20 verwijderd.

(13) De lichtgele oplossing werd opnieuw ingekookt tot net droog, waarbij er voor gezorgd wordt dat eventueel verschroeien wordt vermeden. Op dit punt dient er geen verdere verdamping van  
25 ethanol op te treden en het net droge residu dient vrij van kleur te zijn. Het residu dient een zoete geur te hebben die lijkt op gebrande suiker. Het optreden van de zoete geur geeft het eindpunt aan van het inkoken.

(14) Het net droge residu wordt opgenomen in 600 ml gedeïoniseerd  
30 water om een wateroplosbare goudvorm te verschaffen die het goudauride is. Desgewenst kan de G-ORME in dit stadium worden teruggewonnen of worden omgezet in metallisch goud. Voor het terugwinnen van goud wordt de oplossing in een 1000 ml beker gebracht en een elektrolyse eenheid werd opgesteld zoals weergegeven  
35 in Fig. 2 van de tekening.

Zoals weergegeven in Fig. 2 van de tekening bevat de elektrolyse eenheid een 220 V, 120 A stroombron (20), die verbonden is met de anode (12) en kathode (14) van de elektrolytische cel. De oplossing wordt geroerd met behulp van een magnetische roerder (16). De anode (12) is een goudelektrode, 2 cm<sup>2</sup> in grootte, waarop goud in oplossing zich afzet. De kathode (14) bevat een 6,8 cm<sup>2</sup> platina-elektrode die zich in een Nafion 117 kamer (18) bevindt. Nafion 117 is een perfluorkoolstofsulfonzuurmembraan, verkocht door de duPont Company, en is een protongeleidend membraan. In de Nafion kamer is 200 ml elektrolytoplossing, die 5 ml zwavelzuur per 600 ml elektrolytoplossing bevat. Het is van belang de Nafionkamer te allen tijde vochtig te houden. De potentiaal werd gemeten over de elektroden en dan werd een aanvullende -2,2 V potentiaal aangelegd en gehandhaafd gedurende twee uur.

15 (15) Na twee uur werd de potentiaal verhoogd tot 3,0 V en gedurende ongeveer 18 uur gehandhaafd. Er vormden zich belletjes op zowel de goud- als de platinaelektrode. Een zwart materiaal vormde zich na drie tot vier uur op de goud elektrode.

(16) De goudelektrode werd verwijderd uit oplossing terwijl de spanning nog bleef aangelegd. De elektrode werd gedroogd gedurende een nacht bij 115°C in een vacuumoven. De elektrode werd gewogen voor en na de afzetting om de hoeveelheid verzameld goud te bepalen.

Het metallische goud wordt derhalve gevormd uit een natuurlijk voorkomende erts, die, als hij wordt onderworpen aan gebruikelijk toetsen, niet positief voor goud toetst.

### Voorbeeld 3

De bereiding van platinagroep-elementen in monoatomaire toestand (ORME's) uit zuiver metaal

De niet-metallische, monoatomaire overgangselementen van de platinagroep worden als volgt bereid:

- (1) Een gekozen monster zuiver metaal of metaal-zout uit de groep platina, palladium, ruthenium, osmium, rhodium of iridium, wordt fijngemaakt tot een fijnverdeeld poeder.
- (2) 5,0 g van een enkel gekozen elementair metaalpoeder wordt  
5 innig gemengd met 30 g natriumperoxide en 10 gr natriumhydroxide (vrij van siliciumdioxide) in een agaadmortier en stamper.
- (3) Het gemengde monster wordt in een zirkoon kroes gebracht en gesmolten boven een Meeker brander op maximale hitte gedurende 30 min.
- 10 (4) Na afkoelen van de smelt wordt de kroes in een 600 ml beker geplaatst, die 300 ml 6 molair HCl bevat.
- (5) De smelt dient volledig op te lossen in het HCl. De kroes wordt uit de oplossing verwijderd en afgespoeld met water en de HCl oplossing wordt zorgvuldig geïnspecteerd op mogelijke onoplos-  
15 bare metalen of metaal-oxiden, die, indien aanwezig, afgefiltreerd moeten worden en opnieuw worden gesmolten zoals in stap (2) hierboven.
- (6) De HCl oplossing wordt zachtjes ingekookt tot net droge zouten. "Net droog" is zoals gedefinieerd in Voorbeeld 1.
- 20 (7) De net droge zouten worden opgenomen in 300 ml HCl oplossing met pH 1, en dan weer zachtjes ingekookt tot zouten. Op dit punt zijn de zouten, afhankelijk van het gekozen metaalmonster, alkali-chloriden samen met alkali-tros edele metalen-metaalchloriden.
- (8) De procedure van de stappen (6) en (7) wordt vier keer her-  
25 haald, waarbij wordt opgepast de zouten niet te bakken.
- (9) De zouten worden verdund met 400 ml gedeïoniseerd water.
- (10) 30 ml geconcentreerd perchloorzuur wordt aan de oplossing toegevoegd en dan langzaam gekookt tot perchloorzuurdampen.
- (11) Stappen (9) en (10) worden nog drie keer herhaald. Als de  
30 oplossing uitzout voordat roken wordt bereikt, is het noodzakelijk een aanvullende 5 ml perchloorzuur toe te voegen om bij roken verloren zuur te vervangen. Als ruthenium of osmium het gekozen metaal is, moeten de stappen (10), (11) en (12) onder terugvloeiing worden uitgevoerd en teruggewassen met water, omdat ruthenium en

osmium vervluchtigen. De zouten zijn op dit punt, afhankelijk van het gekozen metaalmonster, alkali monoatomaire edel element oxiden.

(12) De zouten worden verdund tot 400 ml met gedeïoniseerd water.

(13) De pH wordt heel langzaam ingesteld met natriumhydroxide-oplossing tot de oplossing de pH van  $7,0 \pm 0,2$  meer dan 12 uur handhaaft.

(14) Kook de oplossing verscheidene uren onder toevoeging van gedeïoniseerd water om gedurende het gehele koken 400 ml te handhaven, tot een roodachtig bruin hydroxide neerslag wordt gevormd, dat wordt afgefiltreerd op een fijngefrit glasfilter.

(15) Het hydroxideneerslag wordt opgelost uit het gefritte glasfilter met 400 ml HCl met pH 1 en dan ongeveer 10 min gekookt. Als het monster rhodium of iridium bevat dient voor het koken natriumboraaat te worden toegevoegd als een oxidant.

(16) De oplossing wordt langzaam geneutraliseerd met natriumbicarbonaat tot pH 7, en de oplossing wordt weer gekookt en afkoelen gelaten.

(17) Het neerslag, dat gevormd wordt, wordt weer afgefiltreerd door een fijngefrit glasfilter. Het materiaal is op dit punt, afhankelijk van het gekozen metaalmonster, een monoatomair edel element hydroxide.

(18) Het hydroxide samen met het filter worden onder vacuum gedurende ongeveer 12 uur bij  $120^{\circ}\text{C}$  gedroogd.

(19) Het gedroogde materiaal wordt zorgvuldig overgebracht van het filter in een kwarts ontstekingsboot.

(20) De ontstekingsboot wordt in een koud buisoven geplaatst en de temperatuur wordt langzaam ( $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) verhoogd onder een waterstofdeken tot  $600^{\circ}\text{C}$  en een uur op deze temperatuur gehouden en dan langzaam ( $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) afgekoeld tot kamertemperatuur onder waterstof en dan wordt het monster doorgespoeld met argon gedurende ongeveer een uur om ingesloten waterstof te verwijderen. Het materiaal, een ORME, is een grijsig-zwart poeder en is volkomen amorf voor Röntgenstraal analyse. Met andere woorden is een gegarandeerd zuiver edel metaalpoeder omgezet in een "niet-analyseerbare" vorm.

Op dit punt zijn de ORME's, afhankelijk van het gekozen elementmonster, in hun banen gehergroepeerd tengevolge van het d baan gat of gaten, d.w.z. positieve gat(en). De ORME's worden geïdentificeerd doordat ze een infrarood doublet hebben  
5 tussen 1400 en 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Het doublet geeft de aanwezigheid van het elektronenpaar aan, dat beweegt tussen de d en s baan.

Deze materialen hebben een aantal toepassingen zoals eerder beschreven, waarvan één is als katalysatoren in een elektrochemische cel.

10

#### Voorbeeld 4

Procedure voor scheiding van platinagroep elementen (PGE's) uit erts, dat ORME's bevat

15

De klasse ertsen die verwerkt wordt om ORME's te vormen geven bij analyse met gebruikelijke instrumenten, die gewoonlijk gebruikt worden voor de bepaling van platinagroep metalen (PGM) aan dat in wezen geen metalen uit deze PGM groep aanwezig zijn.

20

Bij de scheiding van PGM uit erts is de voorbehandeling van het ertsmonster doorslaggevend. Als het monster niet op de juiste wijze is bereid is het volkomen onmogelijk de PGE's in hun ORME toestand af te scheiden. De afgescheiden elementen zijn niet noodzakelijkerwijze in een ORME toestand.

25

Het doel van de voorbehandeling is in de eerste plaats voor de verwijdering van siliciumdioxide. Voorbehandeling omvat het breken en fijnmaken van de erts tot een fijn poeder (ong. 200 mesh). Een monster van 50 g fijngemaakte erts en 100 g ammoniumbifluoride,  $\text{NH}_4\text{NF}_2$ , worden gewogen en in 1000 ml Teflon beker  
30 gebracht. De erts en  $\text{NH}_4\text{NF}_2$  worden bevochtigd met gedestilleerd water en ongeveer 200 ml HF (fluorwaterstofzuur) worden toegevoegd. Het monster wordt tot droog gebakken op een kookplaat. Deze procedure wordt vier keer herhaald, ieder met meer HF. Het monster wordt overgebracht naar één platina schaal en geroost  
35 boven een hete vlam tot het monster een doffe roodbruine kleur

krijgt. Na deze behandeling is het grootste deel van het siliciumdioxide verwijderd als  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (witte dampen, die tijdens het roosten ontwijken).

Het monster wordt nu in een zirkoon kroes gebracht met 200 g  $\text{NaNO}_3$  (natriumnitraat) en 500 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (natriumcarbonaat). Het monster wordt dan gesmolten met gebruik van een Fisher brander en een propaan toorts tot een roodhete smelt. Na afkoeling dient de smelt een aquamarijne kleur of een lichtbruine kleur te hebben. De lichtbruine kleur betekent dat het monster door het aquamarijne stadium is gegaan. Dit geeft geen problemen bij de latere scheiding en bepaling van de PGE's. Als de smelt afkoelt tot een lichtgroene kleur is de versmelting niet volledig. Er moet opnieuw gesmolten worden tot het aquamarijne eindpunt wordt bereikt.

In de zirkoon kroes, die de afgekoelde smelt bevat, dient men dan een "X" vormige met Teflon beklede roerstaaf en een minimum hoeveelheid gedestilleerd water te brengen. Plaats de kroes in een beker en dek deze af met een horlogeglas. Plaats de beker op een roerplaat om het monster uit de kroes te suspenderen/op te lossen. Een minimum hoeveelheid gedestilleerd water dient te worden gebruikt bij de verwijdering. Het monster is nu klaar voor destillatie.

#### (1) Destillatie en scheiding van osmium en ruthenium

De eerste PGE's worden afgescheiden door een perchloor zuur destillatie waarbij ruthenium en osmium worden afgedestilleerd als  $\text{RuO}_4$  en  $\text{OsO}_4$ . Platina, palladium, rhodium en iridium blijven achter in de potvloeistof. Het destillatieapparaat wordt in schematische vorm weergegeven in Fig. 3 van de tekening, zoals gebruikt voor een ertsmonster van 5 g.

Met betrekking tot Fig. 3 van de tekening heeft kolf Nr. 1 een volume van 500 ml en bevat 5 g erts in 250 ml oplossing/suspensie. Kolf Nr. 2 heeft een volume van 250 ml met 60 ml 1:1 HCl en 15 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Kolf Nr. 3 heeft een volume van 50 ml met 20 ml 1:1 HCl en 15 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Kolf Nr. 4 heeft een

volume van 200 ml met 100 ml 1:1 HCl, verzadigd met SO<sub>2</sub> (zwaveldioxide). Kolven Nr. 5 en Nr. 6 hebben een volume van 100 ml met 60 ml 1:1 HCl, verzadigd met SO<sub>2</sub>.

De kolven zijn allen onderling verbonden met glazen leidingen en  
5 gepolijste glazen kogelmofverbindingen.

De destillatie verloopt als volgt:

Een gesloten systeem wordt gebruikt met N<sub>2</sub> (stikstof) als een dragergas voor RuO<sub>4</sub> en OsO<sub>4</sub>. Aan kolf Nr. 1 worden 60 ml 70% HClO<sub>4</sub> (perchlorzuur) langzaam toegevoegd uit de scheitrechter 10.  
10 Als eenmaal alle HClO<sub>4</sub> is toegevoegd, wordt de kolf verhit. Bij een temperatuur van 105-112°C ziet men een witte wolk in kolf Nr. 2 stromen. Het verhitten wordt voortgezet tot HClO<sub>4</sub> dampen beginnen te ontwijken bij ongeveer 175°C. Het verhitten wordt voortgezet tot 210°C waarbij de temperatuur niet verder stijgt. Het systeem wordt dan afgekoeld tot 100°C. Op dit punt worden 20 ml 70%  
15 HClO<sub>4</sub> en 20 ml gedestilleerd water toegevoegd aan kolf Nr. 1, weer door de scheitrechter; en het systeem wordt weer tot 210°C verhit, dan afgekoeld tot 100°C. 10 ml 70% HClO<sub>4</sub> en 10 ml gedestilleerd water worden toegevoegd aan kolf Nr. 1 en het monster wordt  
20 opnieuw tot 210°C verhit. De destillatie wordt nog een keer herhaald zoals boven.

Na de vierde destillatie wordt de verhitting van kolf Nr. 1 uitgezet en wordt hitte toegevoerd aan kolf Nr. 2, waarbij deze langzaam aan de kook wordt gebracht om eventueel OsO<sub>4</sub> te  
25 verdrijven uit de RuO<sub>4</sub> fraktie. Stikstof spoelgas stroomt nog en moet worden geregeld om terugslag te voorkomen. Het koken wordt voortgezet tot kolf Nr. 3 bijna vol is of de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bijna uit kolf Nr. 3 verdreven is. De aanwezigheid van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wordt aangegeven door kleine belletjes, die zich vormen over het gehele glasoppervlak. Het gehele systeem wordt dan afgekoeld tot kamertemperatuur waarbij stikstofgas kontinu doorstroomt tijdens afkoelen.  
30

De destillatie ontvangende kolven worden dan ontmanteld. Kolven Nr. 4, Nr. 5 en Nr. 6 bevatten de osmiumfraktie als OsO<sub>4</sub>. Deze worden gekombineerd in een 600 ml beker. Kolven  
35 Nr. 2 en Nr. 3 bevatten de rutheniumfraktie als RuO<sub>4</sub> en worden

gekombineerd in een 600 ml beker. De inhoud van kolf Nr. 1, die platina, palladium, rhodium en iridium bevat, wordt in de destillatiekolf gehouden om  $\text{HClO}_4$  te verwijderen door tot droog verhitten zoals beschreven in hoofdstuk 4. Deze frakties zijn nu gereed voor  
5 verdere analyse en scheiding. De osmium- en rutheniumfrakties moeten 16-24 uur bij kamertemperatuur in oplossing blijven aler wordt verder gegaan met de stappen (2) en (3).

(2) Afscheiding van osmium

10 Het osmium destillaat wordt na 16-24 uur staan bij kamertemperatuur als volgt verwerkt:

De osmiumfractie uit de destillatie wordt langzaam ingedampt tot ongeveer 10 ml oplossing. Dan worden 25 ml geconcentreerd  $\text{HCl}$  (zoutzuur) toegevoegd en het monster wordt weer  
15 ingedampt tot ongeveer 10 ml. Dit wordt vijf keer herhaald. Bij de laatste keer digeren wordt het monster voorzichtig omgezet in vochtige kristallen, op welk punt het wordt verdund tot 200 ml met gedestilleerd water en aan de kook wordt gebracht. De hete oplossing wordt gefiltreerd door een Nr. 42 Whatman papier, gewassen  
20 met een minimum hoeveelheid 0,1 N  $\text{HCl}$ .

Na afkoelen tot ongeveer  $40^\circ\text{C}$  wordt de pH van het monster dan langzaam ingesteld op een gecalibreerde pH meter met gebruik van een verzadigde oplossing van  $\text{NaHCO}_3$  (natriumbicarbonaat), tot een pH van 4 onder krachtig roeren. De oplossing wordt  
25 dan gedurende 5-10 min zachtjes gekookt, van de hitte verwijderd en staan gelaten gedurende een periode van tenminste twaalf uur. Het osmium neerslag is een roodbruin gehydrateerd dioxide.

De oplossing wordt gefiltreerd door een droge, getareerde porseleinen filterkroes met gebruik van de Walters  
30 kroeshouder. Het grootste deel van de oplossing wordt gedecanteerd door de filterkroes, waarbij men er op let het neerslag niet te verstoren of te laten drijven. Het filter dient niet droog getrokken te worden. Giét de laatste 100-200 ml oplossing bevattend neerslag in het filter. Sta klaar om het neerslag onmiddellijk te spoelen met  
35 heet 1 gew.%/vol  $\text{HN}_4\text{Cl}$  oplossing (gefiltreerd door een 0,45 micron

kussen tijdens bereiding). Een bevochtigde rubber veger wordt gebruikt om de beker grondig te schrobben en spoel na iedere schrobbing met heet 1%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

De kroes wordt een nacht lang bij  $105^\circ\text{C}$  gedroogd in een vacuumoven. De afgekoelde, droge kroes wordt gewogen en de osmiumwaarde wordt bij benadering berekend uit dit  $\text{OsO}_2$  gewicht.

Met de kroes weer onder vacuum wordt het neerslag gespoeld met twee porties van elk 20 ml verzadigde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oplossing. Laat 100-200 mg vast  $\text{NH}_4\text{Cl}$  op het neerslag. Droog langzaam gedurende 1-2 uur bij  $100^\circ\text{C}$  in een vacuumoven.

Het monster is nu klaar voor waterstofreduktie in een buisoven. Plaats de filterkroes op zijn kant in een kwartsbuis en steek deze buis in het midden van de oven. Zet argon en waterstof gasstroom door de oven aan. Laat de temperatuur langzaam stijgen om het neerslag te dehydrateren zonder het te ontsteken. Verminder de argonstroom tot alleen waterstof stroomt. Verhit dan op  $360-375^\circ\text{C}$  tot alle  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesublimeerd is.

Zet verhitten van het neerslag in waterstof maar 20 min bij  $500^\circ\text{C}$  voort om reduktie tot osmiummetaal te voltooien. Koel de kroes in waterstof tot kamertemperatuur. Vervang waterstof door koolstofdioxide gedurende 20 min om eventuele oxidatie te voorkomen als het gereduceerde metaal eerst wordt blootgesteld aan lucht. Weeg als elementair osmium.

### 25 (3) Scheiding van ruthenium

Het rutheniumdestillaat wordt na 16-24 uur staan bij kamertemperatuur als volgt verwerkt:

De rutheniumfractie uit de destillatie wordt langzaam ingedampt tot ongeveer 10 ml oplossing. Dan worden 25 ml geconcentreerd  $\text{HCl}$  toegevoerd en het monster wordt weer gedigereerd tot ongeveer 10 ml. Deze procedure wordt vijf keer herhaald. Bij de laatste digererings wordt het monster voorzichtig omgezet in vochtige zouten op een stoombad. Het monster moet niet heet genoeg zijn voor sporen  $\text{HClO}_4$  om het ruthenium weer te oxideren. Voeg 200 ml gedestilleerd water toe en breng de oplossing aan de

kook. Filtreer de hete oplossing door een Nr. 42 Whatman papier en was met een minimum hoeveelheid 0,1 N HCl.

Na afkoelen tot ongeveer 40°C wordt de pH van het monster langzaam ingesteld op een gecalibreerde pH meter tot pH 6 met een verzadigde  $\text{NaHCO}_3$  oplossing onder krachtig roeren. De oplossing wordt gedurende 5-10 min zachtjes aan de kook gehouden alvorens hem van de verhitting te verwijderen. Het monster laat men gedurende een tijdsbestek van tenminste twaalf uur staan. Het ruthenium slaat neer als een geelbruin gehydrateerd dioxide.

De oplossing wordt gefiltreerd door een Nr. 42 Whatman asvrij filtreerpapier, bevochtigd met 1 gew.%/vol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (gefiltreerd door een 0,45 micron kussen tijdens bereiding). Decanteer het merendeel van de oplossing door het filtreerpapier, maar zorg er voor het neerslag niet te beroeren of te laten drijven. Giet de laatste 100-200 ml oplossing die het meeste gehydrateerde oxide bevat, in een keer in het papier. Een bevochtigde rubber veger wordt gebruikt om de beker grondig te schrobben. Een stuk Nr. 42 asvrij filtreerpapier, bevochtigd met 1 gew.%/vol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wordt gebruikt om de overbrenging te voltooien. Het neerslag wordt twee keer gewassen met heet 1 gew.%/vol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  en een keer met heet 2,5 gew.%/vol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Men laat het filter zo droog mogelijk uitlekken.

Het papier wordt overgebracht in een getareerde kwarts boot, en voorzichtig gedroogd in een oven bij 110°C.

De boot wordt in een kwartsbuis geplaatst voor eindverhitten en reductie in de buisoven. Van een koud begin (beneden 100°C) voldoende lucht over het monster leiden om het papier te onsteken zonder mechanisch verlies van neerslag. Verhoog de oventemperatuur langzaam tot 500°C en handhaaf deze temperatuur tot de onsteking van het papier volledig is. Trek de boot uit het verhitte gedeelte en laat hem afkoelen tot 150°C of lager. Spoel de buis door met argon, dan waterstof. Voltooi de waterstofreductie met monster in het verhitte gedeelte bij 500°C, dan tot 600°C gedurende 20-30 min.

Trek het monster uit het verhitte gedeelte om af te koelen tot minder dan 100°C terwijl overmaat waterstof over het monster wordt geleid. Voltooi het afkoelen met koolstofdioxide tot kamertemperatuur (ongeveer 10-15 min).

- 5                   Het afgekoelde ruthenium wordt twee keer gewassen met 1 gew.%/vol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  om de laatste sporen oplosbare zouten op te lossen. Ontsteek weer in lucht en waterstof, zoals boven beschreven. Weeg als elementair ruthenium.

10 (4) Scheiding van platina

De platina, palladium, rhodium en iridium fraktie in  $\text{HClO}_4$  uit de destillatie wordt tot droog ingedampt in een beker. De procedure vergt aanzienlijke tijd en oplettendheid omdat  $\text{HClO}_4$  wordt afgedampt. Als het monster een droog zout toestand bereikt  
15 en is afgekoeld, worden gedestilleerd water en geconcentreerd  $\text{HCl}$  toegevoegd en het monster wordt weer ingedampt. De water,  $\text{HCl}$  behandeling wordt nog twee keer herhaald. Nadat het monster de laatste keer is ingedampt wordt het verdund met gedestilleerd water tot 300 ml. Het monster is nu klaar om platina te scheiden van  
20 rhodium, palladium en iridium. In dit stadium kan ofwel een ionen-uitwisselingsproces, dat gericht is op de produktie van grote hoeveelheden afgescheiden ORME's, of een onnauwkeurige kwantitatieve scheiding worden gebruikt. De volgende procedure geeft de kwantitatieve scheiding nader weer.

- 25                   Het monster wordt aan de kook gebracht en 200 ml 10 gew%/vol  $\text{NaBrO}_3$  (natriumbromaat) oplossing worden toegevoegd en het monster wordt weer gekookt. Als het monster aan de kook is gekomen, wordt het van de verhitting verwijderd, afgekoeld tot 40°C en de pH wordt ingesteld met een gecalibreerde pH meter tot  
30 pH 6 met een verzadigde  $\text{NaHCO}_3$ -oplossing. 10 ml 10%  $\text{NaBrO}_3$  worden toegevoegd en de oplossing wordt gedurende 15 min zachtjes gekookt. Het monster wordt dan afgekoeld en men laat het neerslag gedurende 20-30 min coaguleren.

Het monster wordt dan gefiltreerd op een matige  
35 porositeit gefrit glasfilter en gewassen met 1%  $\text{NaCl}$ -oplossing

pH 6,5-7,5 (gefiltreerd tijdens bereiding door een 0,45 micron kussen). Het filtraat bevat het platina en het neerslag bevat palladium, rhodium en iridium als  $\text{PdO}_2$ ,  $\text{RhO}_2$  en  $\text{IrO}_2$  in gehydrateerde vorm. Het neerslag wordt weer opgelost in 6 N HCl, gekookt en weer neergeslagen zoals boven twee of meer keer om volledige scheiding van platina van palladium, rhodium en iridium te verzekeren.

De filtraten van de drie neerslagen worden gekombineerd in een 1000 ml beker en 50 ml geconcentreerd HCl worden toegevoegd. Het monster wordt tot droog gekookt om broom en eventuele sporen  $\text{HClO}_4$  die nog aanwezig kunnen zijn, te verwijderen. Voeg 50 ml water en 50 ml geconcentreerd HCl toe. Kook weer in tot droog en herhaal dat nog twee keer, waarbij de laatste keer dient om vochtige kristallen te verschaffen in plaats van tot droog in te koken. Het monster wordt verdund tot 200 ml waartoe gedestilleerd water en 40 ml HCl worden toegevoegd.

Het mengsel wordt verhit tot zachtjes koken en een stroom  $\text{H}_2$  (waterstof) gas wordt door het monster geleid gedurende tien min, gevolgd door doorleiden van een stroom  $\text{H}_2\text{S}$  (zwavelwaterstof) gas door de oplossing terwijl het doorstromen van  $\text{H}_2$  wordt voortgezet. Men laat de oplossing afkoelen terwijl  $\text{H}_2\text{S}$  wordt doorgeleid. Het platina slaat neer als bruinzwart  $\text{PtS}_2$ .

De vaste stoffen worden afgefiltreerd door Nr. 42 Whatman asvrij filtreerpapier en het neerslag wordt gewassen met 1 vol.%/vol. HCl. Het filter en neerslag worden overgebracht naar een getareerde porseleinen kroes. Het filter wordt voorzichtig gedroogd, dan wordt het residu aan de lucht ontstoken tot roodheet met gebruik van een Meeker brander. Het metaalresidu wordt uitgeloozd met 1 vol.%/vol HCl en gewassen op een tweede Nr. 4 asvrij filtreerpapier. Het residu wordt grondig gewassen met heet gedestilleerd water. Het filter wordt overgebracht in dezelfde porseleinen kroes, gedroogd en tot roodheet verhit met gebruik van een Meeker brander. Het residu wordt gewogen als platina metaal. Het  $\text{PtS}_2$  neerslag kan ook worden gereduceerd onder  $\text{H}_2$  in de buisoven.

(5) Scheiding van palladium

Het neerslag van gehydrateerde dioxiden van palladium, rhodium en iridium dat overblijft uit stap (4) wordt opgelost in 1000 ml 6 N HCl en tot 4000 ml verdund met gedestilleerd water. Het monster wordt dan gefiltreerd op een 0,45 micron filter. Aan de oplossing wordt een voldoende volume 1 gew.%/vol dimethylglyoxim in 95% ethanol (250 ml) toegevoegd om alle palladium onder zachtjes koken neer te slaan. Het monster wordt gedurende tenminste een uur terzijde gesteld, dan gefiltreerd in een getareerde porseleinen filterkroes. Was met 0,1 N HCl en dan met water. Het filtraat wordt bewaard voor rhodium en iridium scheiding. Het neerslag wordt bij 1100°C gedroogd en het gele neerslag wordt gewogen als palladiumdimethylglyoxim, waarbij palladium 31,67 gew.% uitmaakt van het totale neerslag.

15

(6) Scheiding van rhodium

Het filtraat van het eerste meerslaan van palladium wordt verdund tot 500 ml en 10 ml geconcentreerd  $H_2SO_4$  en 10 ml geconcentreerd  $HNO_3$  worden toegevoegd. Het filtraat wordt door verhitten ingedampt tot zware wolken  $H_2SO_4$  ontwijken. Na afkoelen worden 10 ml geconcentreerd  $HNO_3$  toegevoegd en opnieuw verhit tot dampen ontwijken. Deze behandeling wordt herhaald tot geen verkoling meer optreedt en alle organische materiaal vernietigd is. De resterende oplossing wordt afgekoeld en 20 ml water worden toegevoegd. Indampen onder verhitting tot zware wolken wordt weer herhaald. De waterwassing wordt twee keer herhaald om eventuele nitrosoverbindingen te vernietigen, die de rhodiumbepaling zouden kunnen storen.

De oplossing wordt verdund tot 200 ml en tot koken verhit. Een oplossing van 20%  $TiCl_3$  (titaan(III)chloride) wordt druppelsgewijze toegevoegd tot de oplossing een iets rode kleur behoudt. Kook de oplossing 2 min, koel af, en filtreer de oplossing door Whatman Nr. 42 asvrij filterpapier. Als enig rhodium is neergeslagen het papier wassen met 0,9 N  $H_2SO_4$ . Verkool dan het filterpapier in 5 ml geconcentreerd  $H_2SO_4$ . Voeg 5 ml  $HNO_3$  toe

om organische stof te verhitten en te vernietigen zoals eerder beschreven. Verdun de oplossing met 50 ml water en combineer met het filtraat van het  $\text{TiCl}_3$  neerslaan.

Het rhodium wordt van het iridium gescheiden door  
5 verwijdering van de overmaat titaan in een cupferron extractie met chloroform. De oplossing wordt afgeschrikt in een ijsbad en in een 500 ml scheitrechter gebracht. Daaraan worden 5 ml porties afgeschrikt 6% waterig cupferron toegevoegd waardoor een melkachtig gele oplossing wordt verkregen. Als de cupferronoplossing donker-  
10 der wordt dient hij te worden behandeld met geactiveerde houtskool en gefiltreerd door een 0,45 micron kussen. Het titaan wordt geëxtraheerd in 25 ml porties koude chloroform. Het extract is een heldergele oplossing, die wordt uitgegoten in een afvalvat. Als er geen gele kleur meer wordt geëxtraheerd wordt een andere 5 ml  
15 portie cupferronoplossing toegevoegd. Na vele porties om het gele titaancupferraat te verwijderen, wordt het extract roodbruin. Deze fraktie wordt verzameld in een andere beker dan de rhodiumfraktie. Alle hierna volgende extracties worden toegevoegd aan de rhodiumfraktie in een 600 ml beker. De extractie is volledig als een portie  
20 cupferron de oplossing melkachtig wit doet worden en het chloroformextract is helder tot heel licht groen. Bewaar de oplossing voor iridium afscheiding.

Het extract wordt tot droog ingedampt waarbij de chloroform wordt gescheiden van de rhodiumfraktie. 50 ml konings-  
25 water worden toegevoegd en het monster wordt tot droog ingedampt om organisch materiaal te vernietigen. Voeg 10 ml geconcentreerd  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 10 ml  $\text{HNO}_3$  toe en verhit tot dampvorming. Herhaal  $\text{HNO}_3$  behandeling tot geen verkolen meer optreedt en alle organische materiaal vernietigd is. De oplossing wordt afgekoeld en 20 ml  
30 water worden toegevoegd, gevolgd door weer indampen tot zware dampontwikkeling. Herhaal de waterwassing twee keer om eventuele nitrosoverbindingen te vernietigen.

De monsteroplossing wordt verdund tot 200 ml met water. Dan worden 10 ml 10%  $\text{NaBrO}_3$  toegevoegd en het monster  
35 wordt tot koken verhit. Het monster wordt dan afgekoeld tot  $40^\circ\text{C}$

en de pH ingesteld op pH 6,0 met  $\text{NaHCO}_3$ . 10 ml  $\text{NaBrO}_3$  worden toegevoegd en het monster wordt tot koken verhit. Het monster wordt afgekoeld en gefiltreerd op een gewogen porseleinen kroes. Het monster wordt in een vacuumoven gedroogd en het neerslag  
5 wordt gewogen als  $\text{RhO}_2$ .

Het materiaal wordt dan gezuiverd door het  $\text{RhO}_2$  neerslag uit de weegkroes op te lossen met 6 N HCl en in te dampen tot vochtige zouten en te werk te gaan zoals boven.

Het rhodiumoxide wordt uit de weegkroes verwijderd  
10 door gebruik van een 20 vol.%/vol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing. Verdun dan de oplossing tot 200 ml met water en verhit tot koken. Voeg druppelsgewijze een oplossing van 20%  $\text{TiCl}_3$  toe tot de oplossing een ietwat rode kleur tijdens koken behoudt. Er vormt zich een neerslag van rhodium. Laat de oplossing afkoelen tot  $40^\circ\text{C}$ . Als hij  
15 kleur verliest, opnieuw koken en meer  $\text{TiCl}_3$  toevoegen. Als de kleur blijft, affiltreren door een Whatman Nr. 42 asvrij filtreerpapier. Het neerslag wordt gewassen met heet 10 vol.%/vol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tot het filtraat niet langer het oranje titaancomplex met  $\text{H}_2\text{O}_2$  vertoont, was dan nog twee keer.

20 Los het rhodium als boven weer op om het organische materiaal te vernietigen. Voeg 10 ml geconcentreerd  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 10 ml  $\text{HNO}_3$  toe om het papier te verkolen. Herhaal de  $\text{HNO}_3$  behandeling tot geen verkoling meer optreedt en alle organische materiaal vernietigd is. Koel de oplossing af, voeg 20 ml water to  
25 en dampt in tot weer sterke dampvorming optreedt. Herhaal de waterbehandeling twee keer om eventuele nitrosoverbindingen te vernietigen.

Voeg 20 ml water en 10 ml geconcentreerd HCl toe. Kook de oplossing 15 min zachtjes om het rhodium in de toestand te  
30 krijgen waaruit het kan worden neergeslagen als een sulfide. Tijdens de behandeling gaat de kleur van de oplossing over van geel naar roze. Filtreer de oplossing door Nr. 42 Whatman filtreerpapier en was met 1 vol.%/vol HCl. Verdun de oplossing tot 400 ml met water.

Sla de rhodium neer als sulfide uit de oplossing die op kookpunt wordt gehouden door een snelle stroom  $H_2S$  (zwavelwaterstof) gas erdoor te leiden. Laat de oplossing afkoelen terwijl  $H_2S$  wordt doorgeleid. Laat het bruin-zwarte rhodiumsulfide uitzakken.

5                   Filtreer met produktsulfide door Nr. 42 Whatman asvrij filtreerpapier. Was met 2,5 vol.%/vol  $H_2SO_4$  en tenslotte met 1 vol.%/vol.  $HCl$ . Tenslotte het filtreerpapier voorzichtig drogen in een getareerde kwarts boot.

Plaats de boot in de kwartsbuis voor eind-verhitting  
10 en reductie in de buisoven. Van een koud begin (beneden  $100^\circ C$ ) voldoende lucht doorleiden over het monster om het papier te ontsteken zonder mechanisch verlies van neerslag. Verhoog de oven-temperatuur langzaam tot  $500^\circ C$  en handhaaf deze temperatuur tot papierontsteking volledig is. Voltooi dan de luchtverbranding bij  
15  $90^\circ C$  gedurende 20 min. Trek de kroes uit het verhitte gedeelte en laat hem afkoelen tot  $200^\circ C$  of minder. Spoel de buis met argon, dan waterstof. Voltooi de waterstofreductie met monster in verhitte gedeelte bij  $900^\circ C$  gedurende 20-30 min.

Trek het monster uit het verhitte gedeelte om af te  
20 koelen tot beneden  $100^\circ C$  terwijl waterstof over het monster wordt geleid. Voltooi het afkoelen met kooldioxide tot kamertemperatuur gedurende 10-15 min.

Was het afgekoelde rhodium twee keer door decanteren met koud 1 gew.%/vol  $(NH_4)_2SO_4$  om de laatste sporen oplosbare  
25 zouten op te lossen. Droog langzaam, ontsteek weer in lucht en waterstof zoals boven beschreven. Weeg als elementair rhodium.

#### (7) Scheiding van iridium

De in de scheidtrechter achtergebleven oplossing van de  
30 cupferron extractie bevat iridium. Breng het kwantitatief over in een 600 ml beker met 1 vol.%/vol  $H_2SO_4$  wassing. Voeg 10 ml geconcentreerd  $HNO_3$  toe. Damp in tot zware dampen van  $H_2SO_4$ . Koel af, voeg nog 10 ml  $HNO_3$  toe en verhit weer tot dampen. Herhaal deze behandeling tot geen verkoling meer optreedt en alle  
35 organische materiaal vernietigd is. Koel de oplossing af, voeg

20 ml water toe en damp weer in tot zware dampen. Herhaal de waterbehandeling twee keer om eventuele nitrosoverbindingen te vernietigen. Verdun met water tot 300 ml.

Breng het monster aan de kook en voeg 20 ml 10  
5 gew.%/vol  $\text{NaBrO}_3$  oplossing toe en kook weer. Als het monster koken heeft bereikt wordt het van de verhitting verwijderd, afgekoeld tot  $40^\circ\text{C}$  en de pH wordt ingesteld op 7 met een gecalibreerde pH meter met verzadigde  $\text{NaHCO}_3$  oplossing. Voeg 10 ml 10%  
10  $\text{NaBrO}_3$  toe en breng zachtjes aan de kook gedurende 15 min. Het monster wordt dan langzaam afgekoeld en men laat het neerslag 20-30 min coaguleren.

Het neerslag wordt afgefiltreerd in een getareerde porseleinen kroes in een Walters kroeshouder. Decanteer het meeste van de oplossing door de filterkroes en zorg er voor het  
15 neerslag niet te beroeren of te laten drijven. Laat het filter niet droog trekken. Giet de laatste 10-20 ml oplossing, die het neerslag bevatten, in het filter. Sta klaar om onmiddellijk te spoelen en de beker uit te vegen met 10 gew.%/vol.  $\text{NaCl}$  oplossing. Droog het filter gedurende 1-2 uur onder vacuum bij  $110^\circ\text{C}$ . Los het neerslag  
20 op met 6 N  $\text{HCl}$  en damp in tot vochtige zouten en ga verder als boven voor een schonere iridiumfractie.

Bevochtig het neerslag met verzadigde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  oplossing en ongeveer 100 mg vast  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Droog langzaam in een vacuum oven weer bij  $110^\circ\text{C}$  gedurende 1-2 uur.

25 Het monster op dit punt, dat de gehydrateerde iridium ORME is, kan worden behandeld met verschillende procedures. In de eerste procedure wordt het monster behandeld om een iridium S-ORME te verschaffen en dan gebruikt om het bestaan van een Meissner veld vast te stellen, een eigenschap die uitzonderlijk is  
30 voor supergeleidende materialen. In de tweede procedure wordt het monster behandeld om elementair iridium te vormen.

#### Procedure A

De iridiumfractie wordt geplaatst in een kwarts onste-  
35 kingsboot en de boot in een buisoven gestoken voor langzame

reduktie onder waterstofgas. Het waterstofgas wordt langzaam over het monster gevoerd terwijl een geringe positieve druk te allen tijde in de buis wordt gehandhaafd. De temperatuur van de buisoven wordt heel langzaam en gelijkmatig opgevoerd tot 850°C waarbij  
5 gezorgd wordt dat de verhittingssnelheid 2°C per min niet overschrijdt. De temperatuur van 850°C wordt een uur gehandhaafd, dan wordt het monster afgekoeld onder waterstofgas, waarbij er voor wordt gezorgd een 2,5°C temperatuurdaling per min niet te overschrijden tot kamertemperatuur is bereikt. Dan wordt stikstof-  
10 gas in de buis geleid en het waterstofgas wordt afgesloten. De buis wordt dan doorgespoeld met stikstofgas gedurende acht uur. Het monster op dit punt is een grijszwart amorf poeder. Het poeder wordt uit de buis verwijderd en dan in een beschermde ruimte gebracht, zodat hij kan reageren met lucht gedurende ten-  
15 minste twee dagen (48 uur).

Ongeveer 10 mg van het verkregen poeder worden overgebracht naar een tweedraads gewikkeld verhittingsselement met beheerst milieu Thermo Gravimetric Analysis (TGA) instrument Perkin-Elmer Thermal Analysis (PE-TGS-2), temperatuurprogram-  
20 meur (PE/systeem 4), warmtegegevensstation (PE/TADS) en grafische uitzetter (PE/THERM PLTTR). Het monster wordt verhit in het instrument met een snelheid van 1,2°C per min onder een deken van heliumgas tot 850°C, en dan onmiddellijk afgekoeld met 2°C per min tot kamertemperatuur. De verhittings- en afkoelcycli worden  
25 vier keer herhaald.

De tweedraads wikkeling van het verhittingsselement bezit een bijzonder klein magnetisch veld doordat het gewogen monster nooit op precies dezelfde afstand van beide draden kan zijn tengevolge van de wikkelingconfiguratie. Het gedepolariseerde veld  
30 reageert niet met gewone metaalmonsters of normale magnetische (N-Z gepolariseerde) materialen. Een supergeleider reageert echter met een uitwendig elektrisch veld, zelfs één van kleine grootte.

Figuren 8-17 die gewicht/temperatuur uitzettingen zijn van afwisselend verhitten en afkoelen van het iridium G-ORME  
35 monstermateriaal over vijf cycli, geeft de opwekking van het

Meissner veld weer en het wegvallen van de frekwentie en herstel van het veld. In het bijzonder toont Fig. 8, uitzetting IR1H1, de eerste verhittingscyclus die ongeveer een 26% gewichtsverlies veroorzaakt. Dit gewichtsverlies is in de eerste plaats het gevolg van waterverlies. Fig. 9, uitzetting IR1C1, leest van rechts naar links waarbij 100% de 75% is van uitzetting IR1H1 (Fig. 8), toont gewichtstoenamen en fluxverspringingen bij afkoelen. De duidelijke gewichtstoenamen en fluxverspringingen stellen vast dat het materiaal supergeleidend is. Een materiaal, zoals ijzer, dat niet supergeleidend is, zou een uitzetting tonen, die in wezen een vlakke lijn is. De overige uitzettingen, d.w.z. Figuren 10-17, die de invloed laten zien van afwisselend verhitten en afkoelen, stellen vast, dat elke behandeling de opwekking van het Meissner veld verriimt in de richting van kamertemperatuur. Fig. 17, uitzetting IR1C5, toont de fluxverspringing heel dicht bij kamertemperatuur.

Het monster is, nadat de bovenstaande ontlatingsbehandeling voltooid is, wit van kleur. Het witte poeder is chemisch inert voor normale oxidatie-reductie chemie. Het toont niet zonder meer gewichtstoenamen bij blootstelling aan lucht. Gassen zoals stikstof, zuurstof, koolmonoxyde en kooldioxide adsorberen klaarblijkelijk aan het oppervlak hetgeen leidt tot "flux vastzetting" zoals de uitdrukking wordt gebruikt bij het beschrijven van het gedrag van supergeleidende materialen van de S-ORME.

#### 25 Procedure B

Het monster wordt onderworpen aan onsteking in een oven en waterstofreductie. Plaats de filterkroes op zijn kant in de kwarts buis en steek deze in het midden van de buisoven. Begin het laten stromen van lucht langzaam. Laat de temperatuur langzaam toenemen om het neerslag volledig te dehydrateren. Verhit tot alle  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesublimeerd is bij 360-375°C. Zet het verhitten in lucht voort tot 800°C.

Verwijder de kroes uit het verhitte gedeelte van de oven en koel af tot 200°C of lager. Spoel de buis door met argon,

dan waterstof. Vultooi de waterstofreduktie van het monster in het verhitte gedeelte bij 800°C gedurende 20-30 min.

Trek het monster uit het verhitte gedeelte om af te koelen tot minder dan 100°C terwijl waterstof over het monster wordt geleid. Vultooi het afkoelen door behandeling met koperdioxide gedurende 10-15 min tot kamertemperatuur.

Was het afgekoelde iridium met 1 gew.%/vol  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  twee keer om de laatste sporen oplosbare zouten te verwijderen. Droog langzaam, ontsteek weer in lucht en waterstof, zoals boven beschreven. Weeg als elementair iridium of de Ir-ORME. Als het monster gedeeltelijk wordt opgelost in koningswater als voorbereiding voor een inductief gekoppelde plasma massaspectroscopie (ICP-MS) proef, zal het instrument de aanwezigheid van metallisch iridium aangeven. Met andere woorden, voor de behandeling van de erts gaven gebruikelijke essaytechnieken aan dat er geen iridium aanwezig was. Na behandeling en scheiding van de ORME's, een langzame reductie onder waterstofgas, gevolgd door behandeling met koningswater, zet een deel van de Ir-ORME's om in hun samenstellend T-metaal.

Zoals de vakman duidelijk zal zijn, kunnen verschillende modificaties worden gemaakt binnen het kader van de bovenstaande beschrijving. Dergelijke modificaties, die binnen het vermogen van de vakman vallen, maken deel uit van de onderhavige uitvinding en worden omvat door de bijgaande conclusies.

## CONCLUSIES

1. In een afgescheiden en vrijwel zuivere, stabiele  
vorm een niet-metallisch, in zijn banen gehergroepeerd monoatomair  
5 overgangs- of edel metaal element, gekozen uit de groep die bestaat  
uit kobalt, nikkel, koper, zilver, goud, palladium, platina,  
ruthenium, rhodium, iridium en osmium, die een d baan gat hebben  
dat energie deelt met een elektron of elektronen, welke gedeelde  
energie wordt geïdentificeerd als een doublet in een infraroodspec-  
10 trum tussen ongeveer 1400 en 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

2. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element  
goud is.

15

3. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element  
zilver is.

20

4. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element  
koper is.

5. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
25 element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element  
palladium is.

6. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element  
30 platina is.

7. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element  
ruthenium is.

8. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element rhodium is.

5 9. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element iridium is.

10 10. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element osmium is.

15 11. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element kobalt is.

20 12. Het in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat genoemd element nikkel is.

13. Werkwijze voor het vormen van een niet-metallisch in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire vorm van een element, gekozen uit de groep die bestaat uit kobalt, nikkel, koper, zilver, goud, palladium, platina, ruthenium, rhodium, iridium en osmium, 25 uit het overeenkomstige element in metaalvorm, met het kenmerk, dat men genoemde metaalvorm behandelt door een zout daarvan te vormen, genoemd zout uitputtend op te lossen en in te dampen in een waterig medium tot een diatoom van genoemde metaalvorm wordt verkregen; en daarna genoemd diatoom behandelt met een alkalime- 30 taal in aanwezigheid van water om genoemde in zijn banen gehergroepeerde, stabiele monoatomaire vorm van genoemd element te vormen.

14. Werkwijze voor het vormen van een metaal, geko- 35 zen uit de groep die bestaat uit kobalt, nikkel, koper, zilver,

goud, palladium, platina, ruthenium, rhodium, iridium en osmium, uit een materiaal waarin het overeenkomstige element aanwezig is in een niet-metallische, in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire stabiele vorm van genoemd element, met het kenmerk, dat men  
5 genoemd element in genoemde in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire vorm scheidt van genoemd materiaal, en dan genoemde, afgescheiden, niet-metallische, in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire stabiele vorm onderwerpt aan een twee-staps negatieve potentiaal van oorspronkelijk tenminste 1,8 tot 2,2 V en dan tot ten  
10 minste 2,5 V tot genoemd metaal wordt gevormd door technieken voor het elektrolytisch bekleden met metaal.

15. Werkwijze voor het vormen van een metaal gekozen uit de groep die bestaat uit kobalt, nikkel, koper, zilver, goud,  
15 palladium, platina, ruthenium, rhodium, iridium en osmium, uit een materiaal waarin het overeenkomstige element aanwezig is in een niet-metallische, in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire stabiele vorm van genoemd element, met het kenmerk, dat men genoemd element in genoemde in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
20 stabiele vorm onderwerpt aan een behandeling met stikstofoxide bij verhoogde temperatuur.

16. Werkwijze voor het behandelen van het stabiele, niet-metallische, in zijn banen gehergroepeerde monoatomaire  
25 overgangs- of edel metaal element volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men genoemd element onderwerpt aan afwisselende verhittings- en afkoelingscycli onder een inert gas en een uitwendig magnetisch veld op genoemd element aanlegt tot genoemd element niet langer een doublet vertoont in het infrarood spectrum en  
30 magnetisch flux uitsluiting bij temperaturen boven 200°K.

17. Het produkt, gevormd met de werkwijze volgens conclusie 16.

FIG. 1

Inleiding tot de overgangselementen

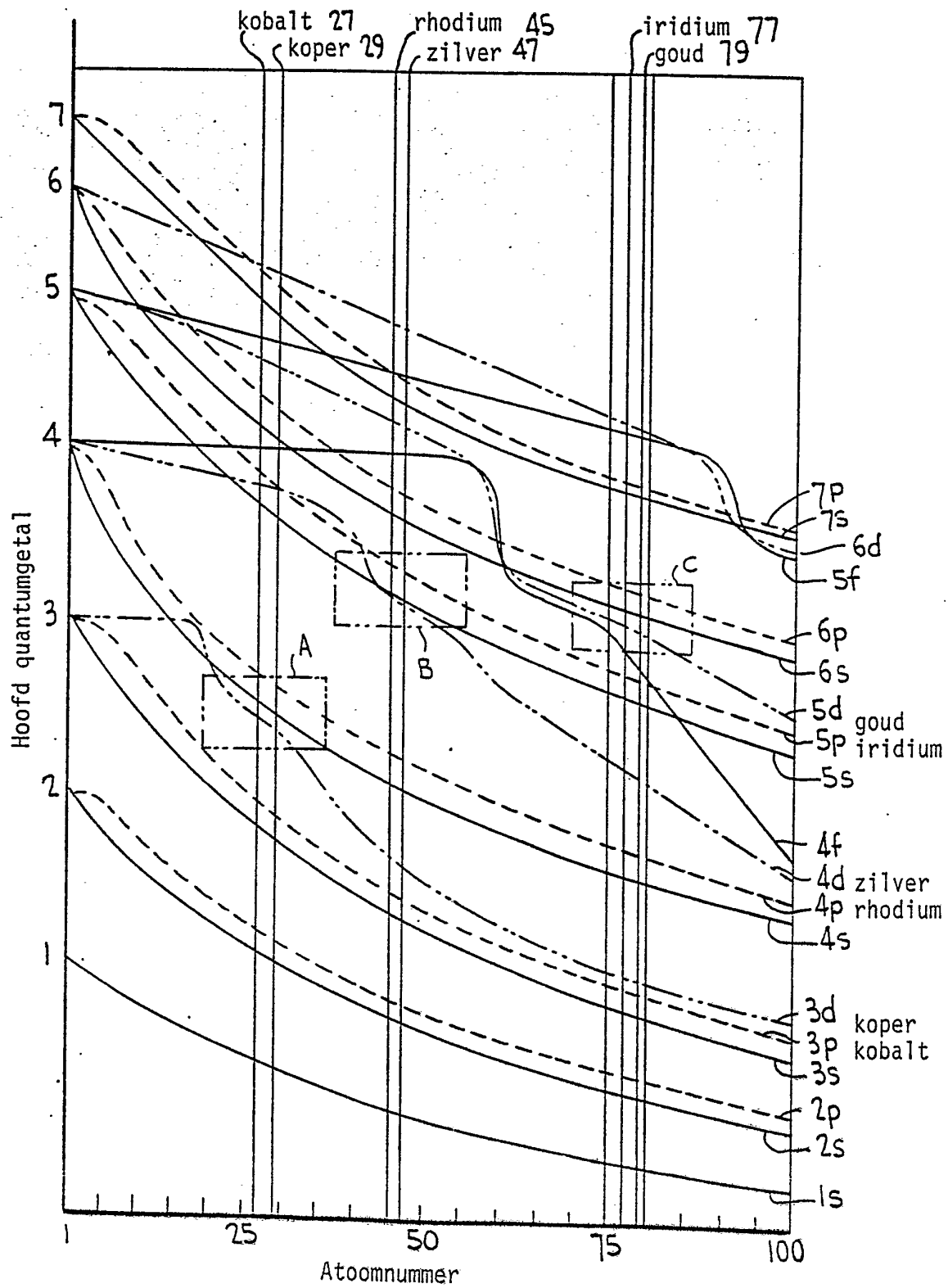


FIG. 2

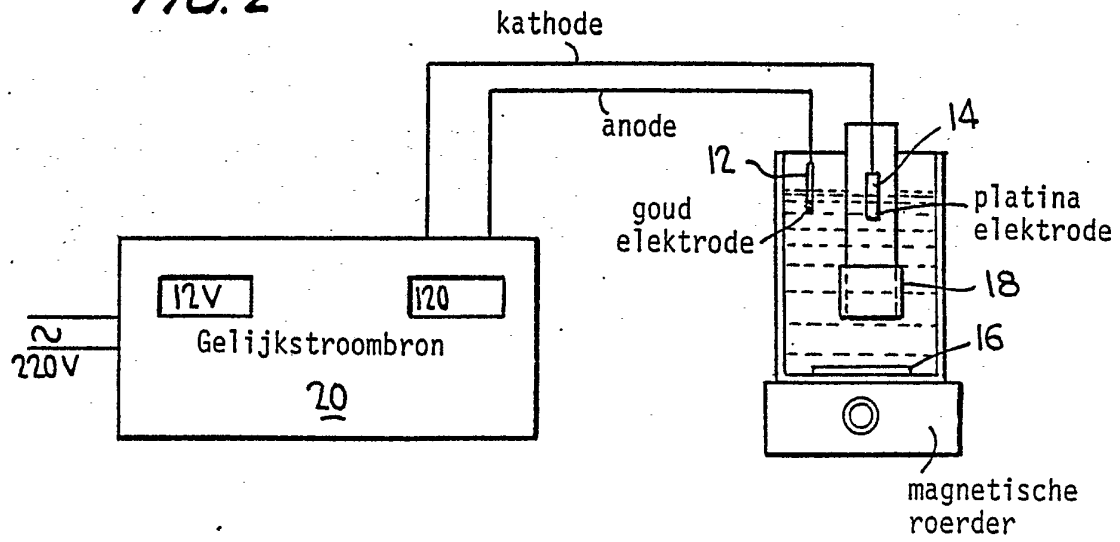


FIG. 3

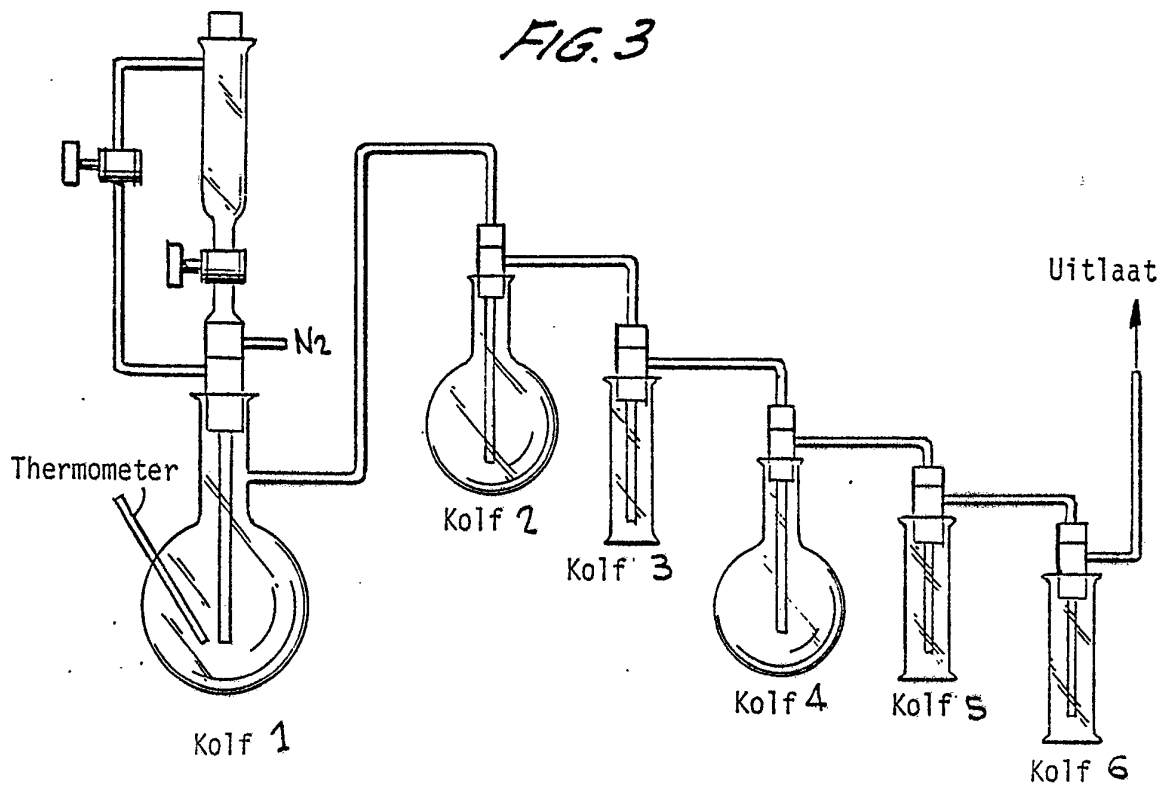


FIG. 4

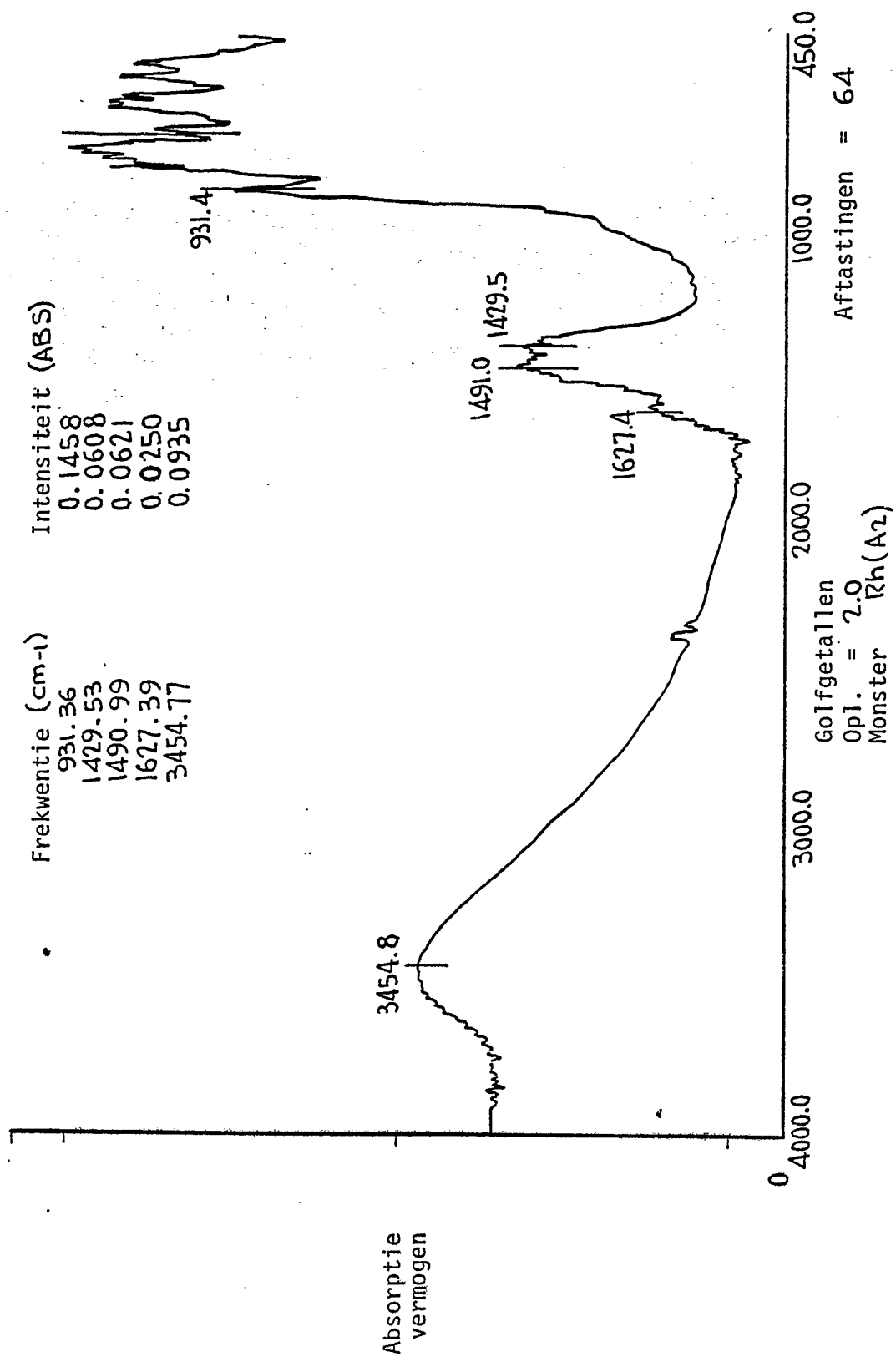


FIG. 5

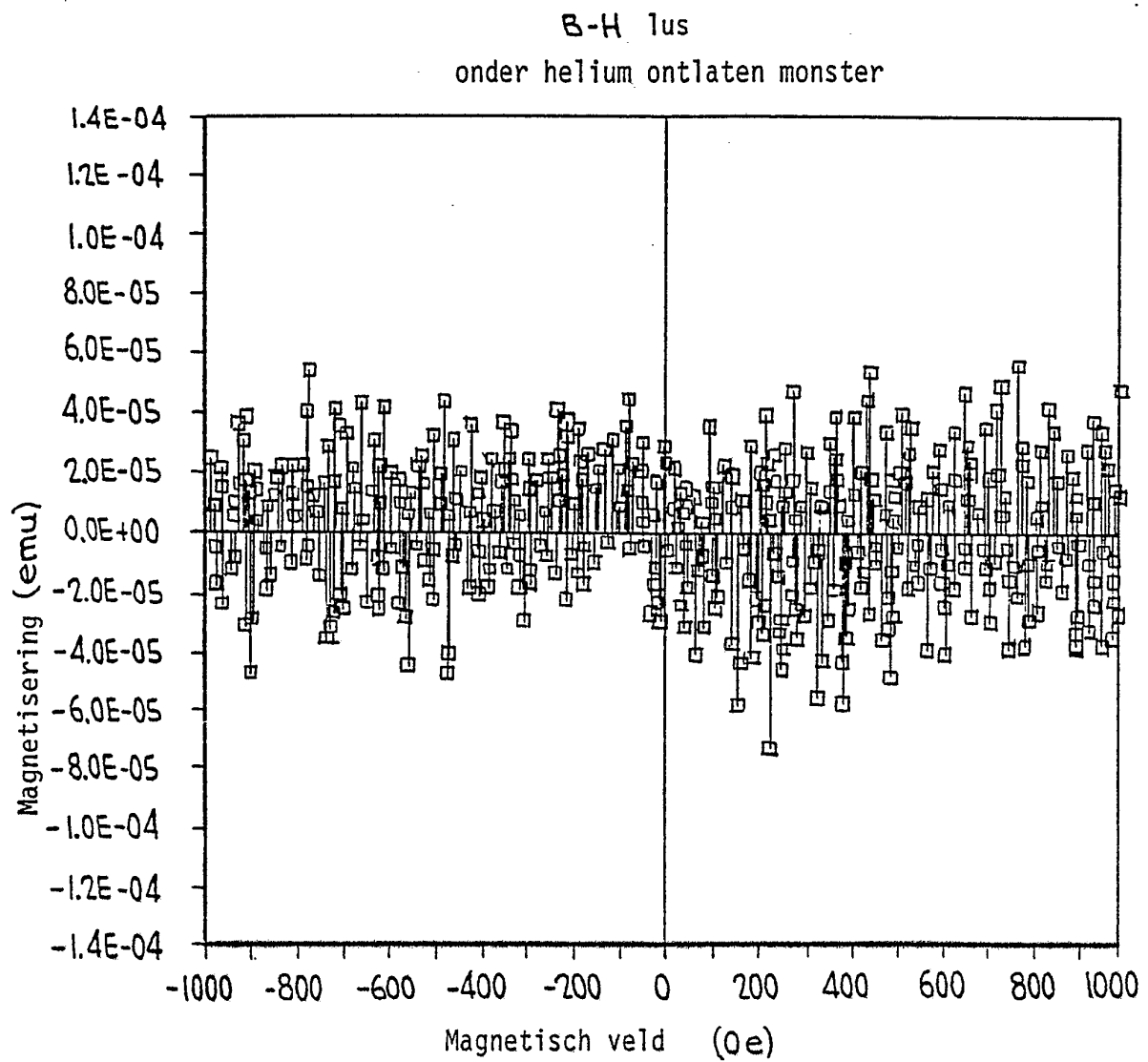
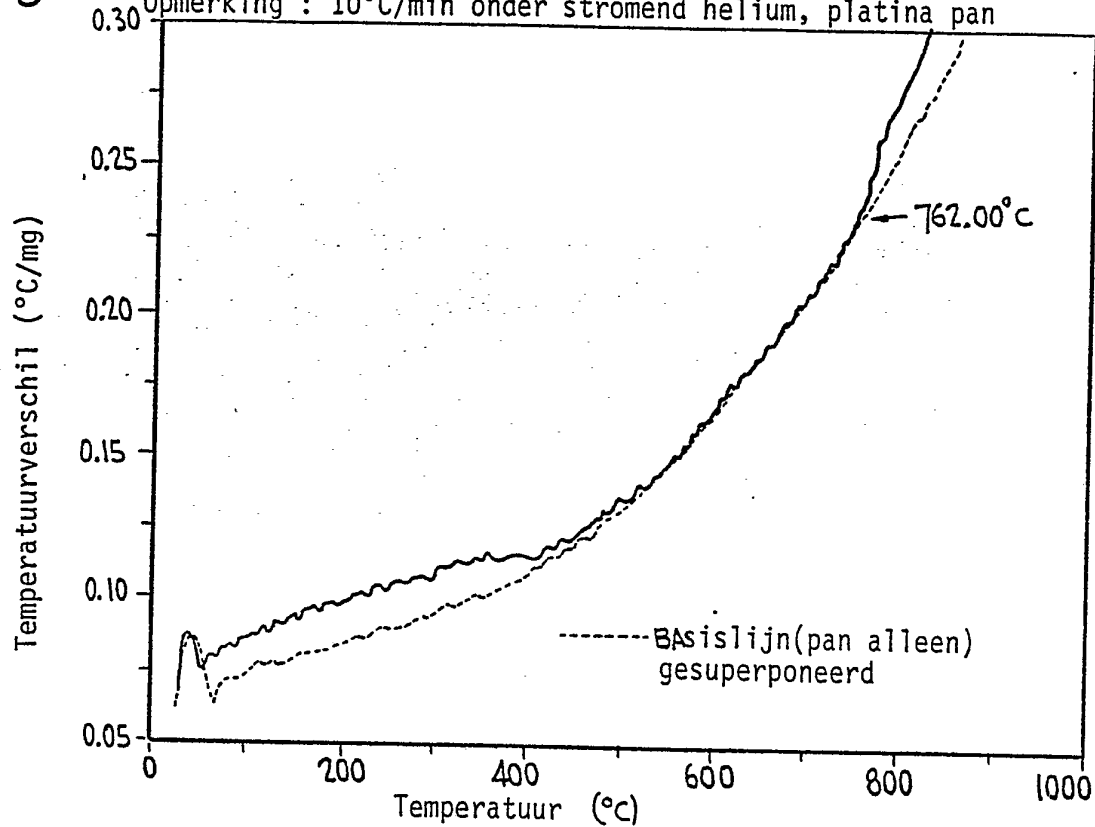


FIG.  
6

Differentiaal thermische analyse  $H_2$  gereduceerd iridium produkt  
Opmerking :  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  onder stromend helium, platina pan

FIG.  
7

Thermogravimetrische analyse  $H_2$  gereduceerd iridium produkt  
Opmerking :  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  isothermische cyclus onder He, Pt pan

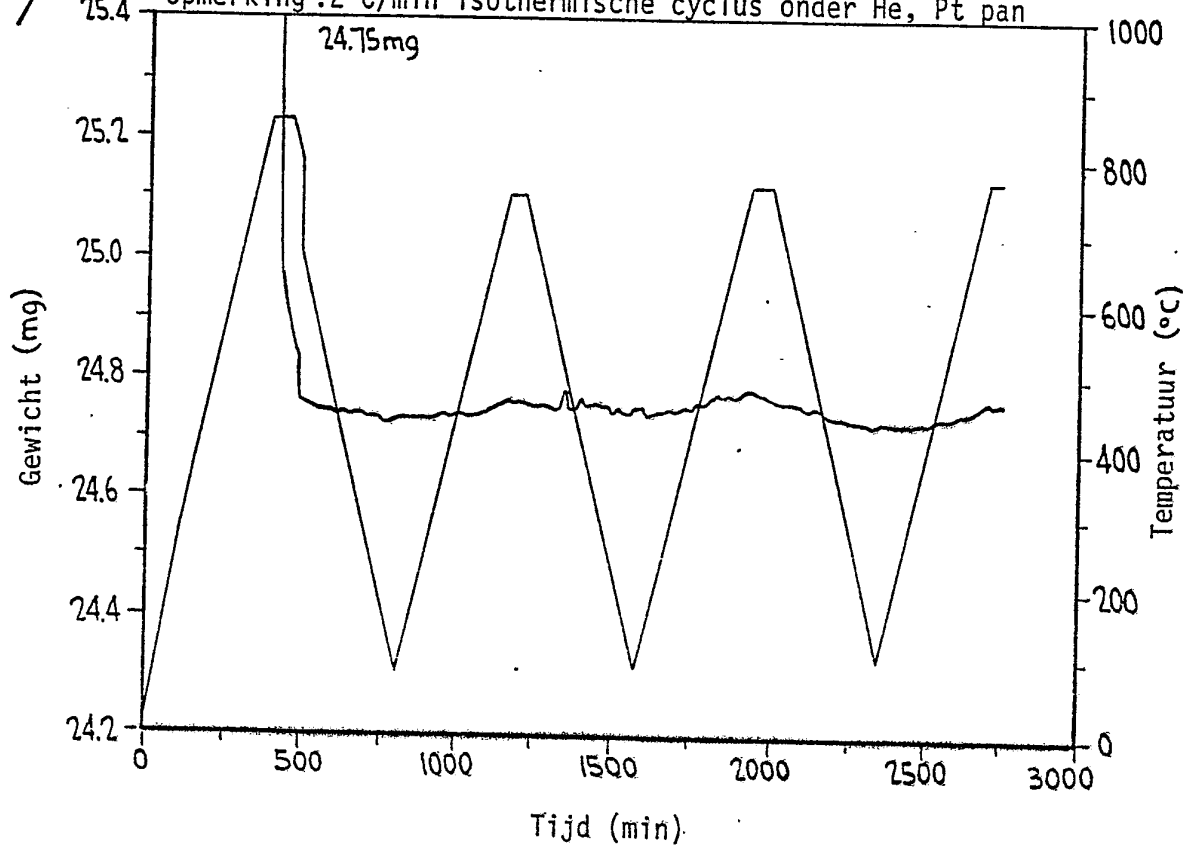


FIG.  
8

50

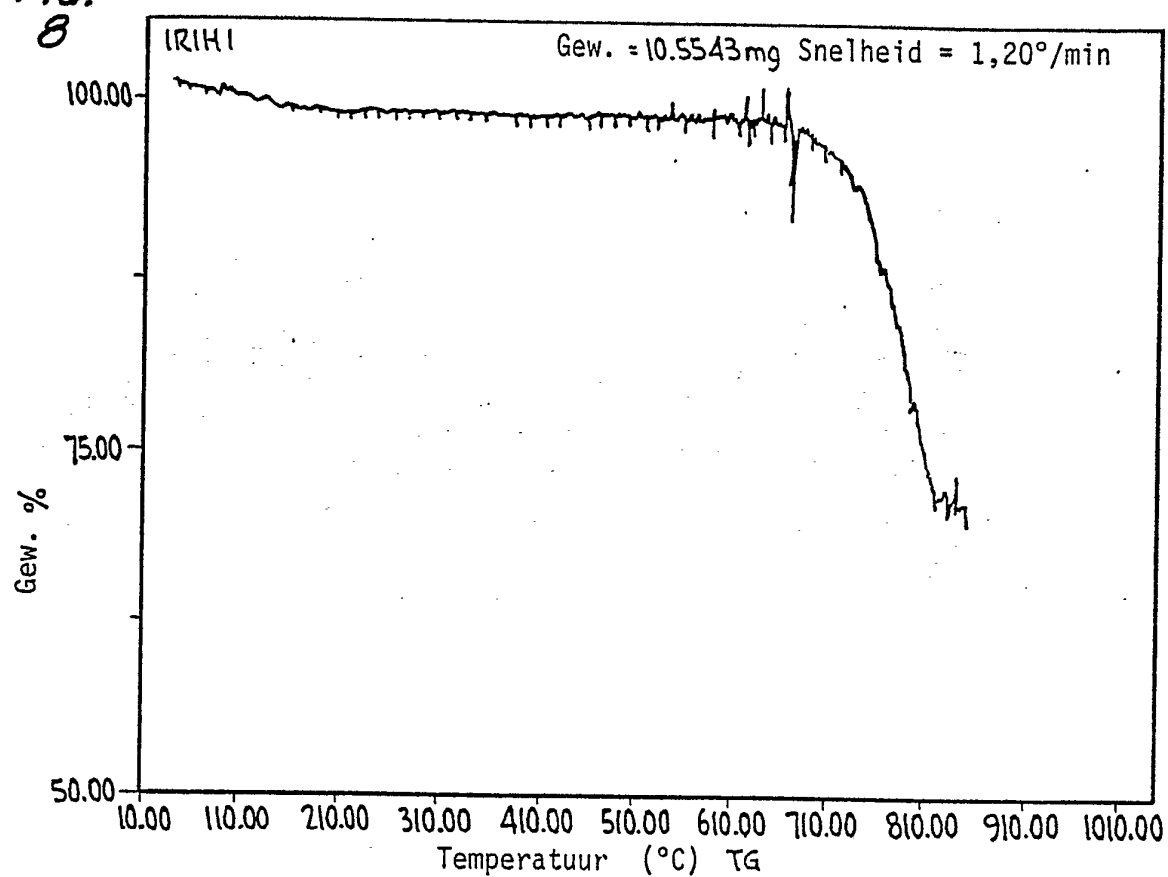
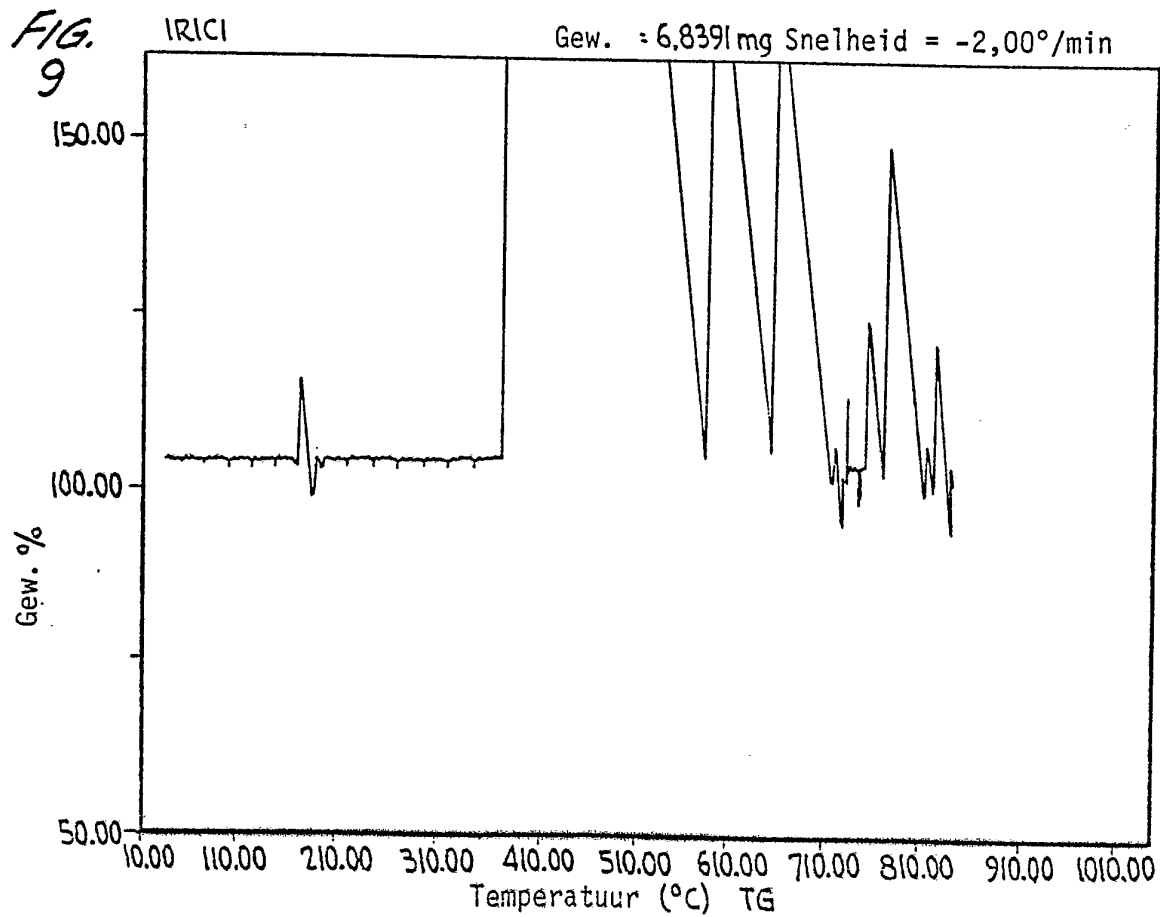
FIG.  
9

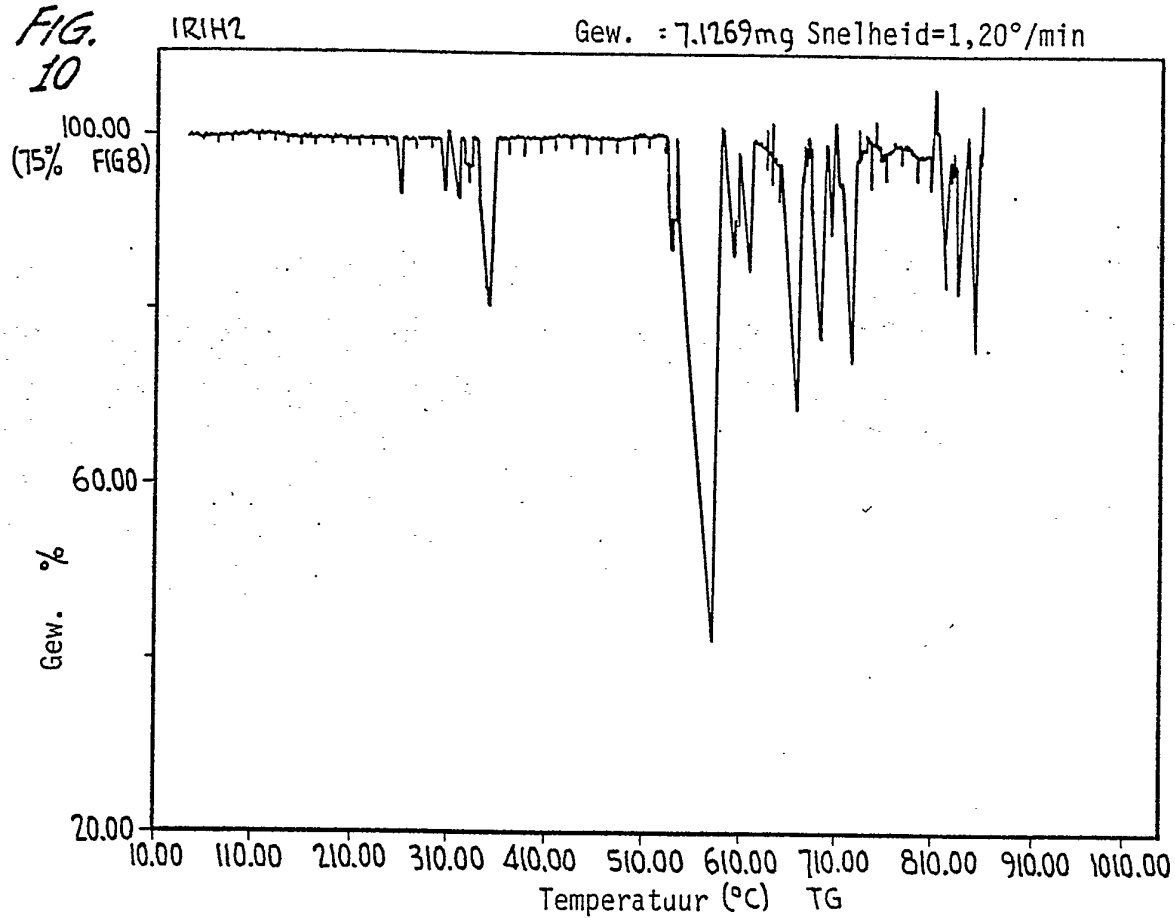
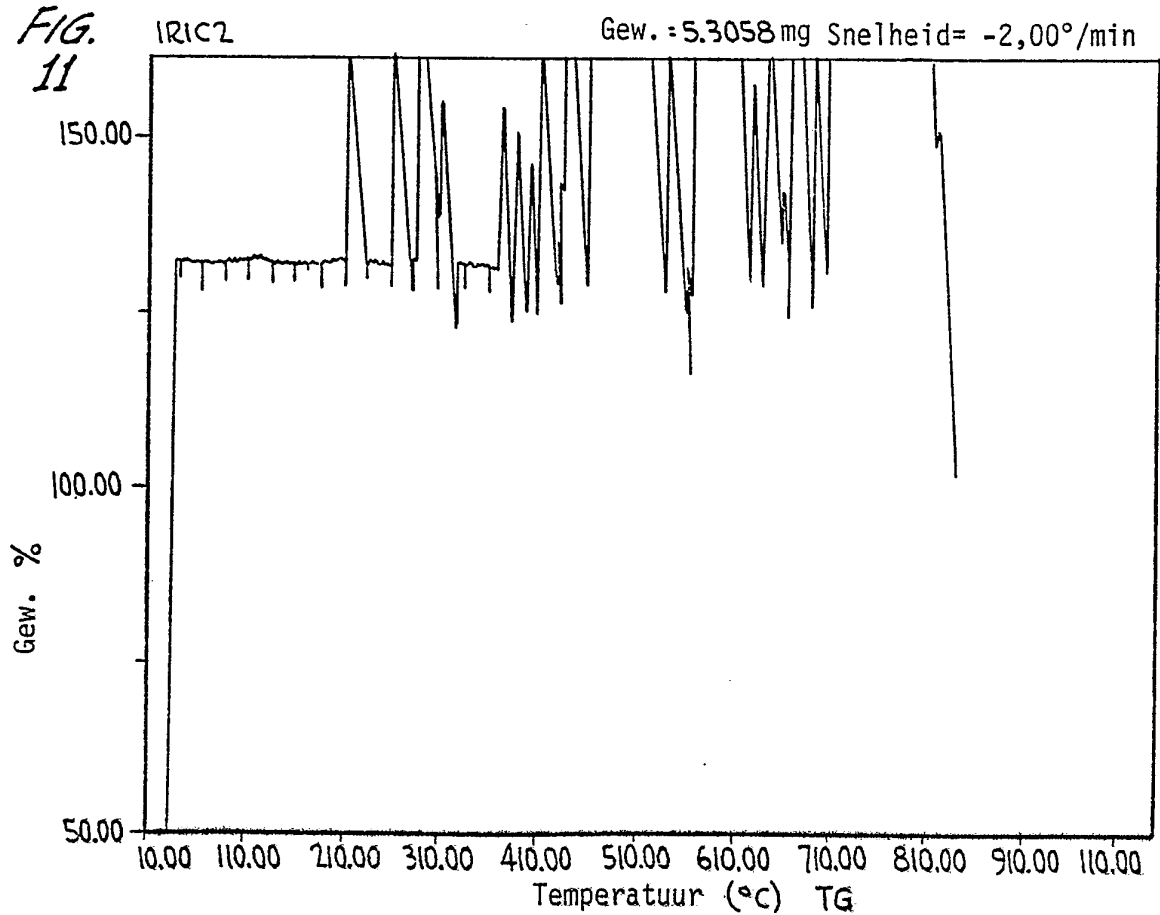
FIG.  
10FIG.  
11

FIG.  
12

52

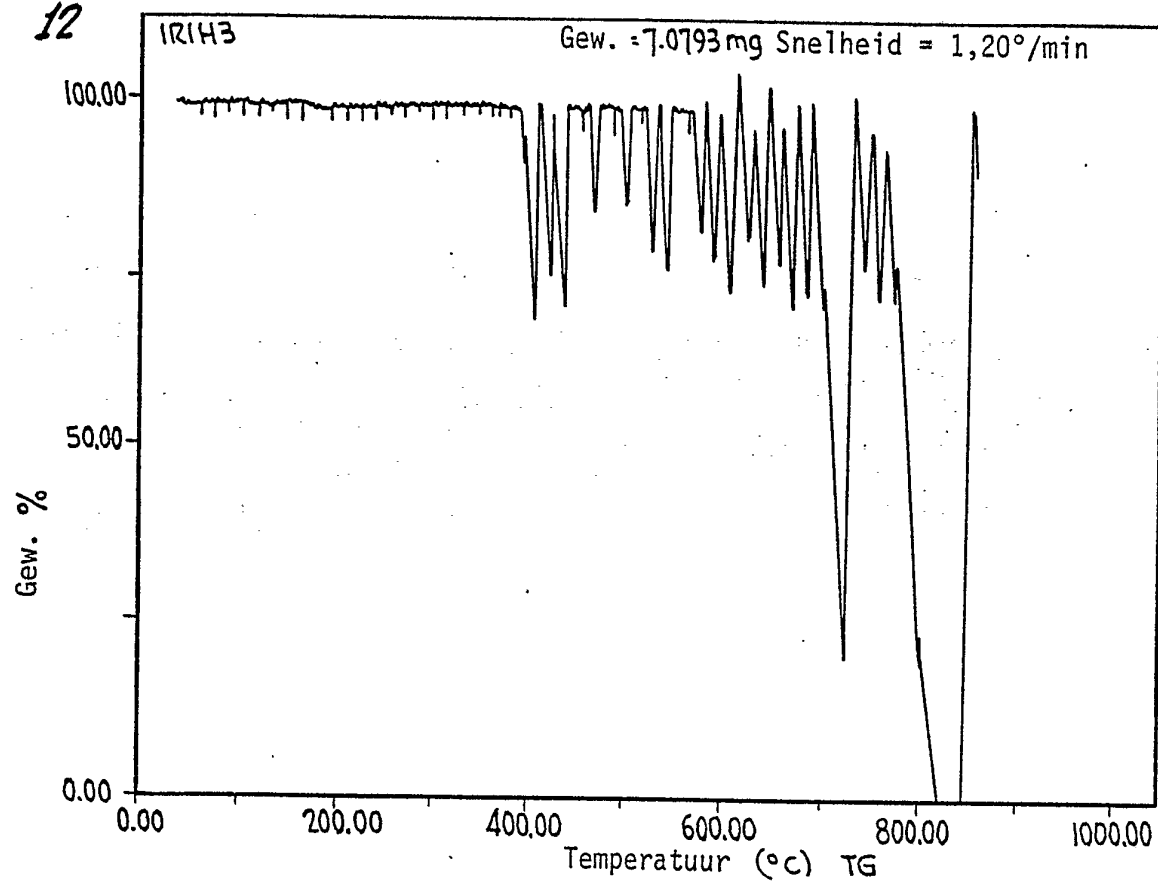
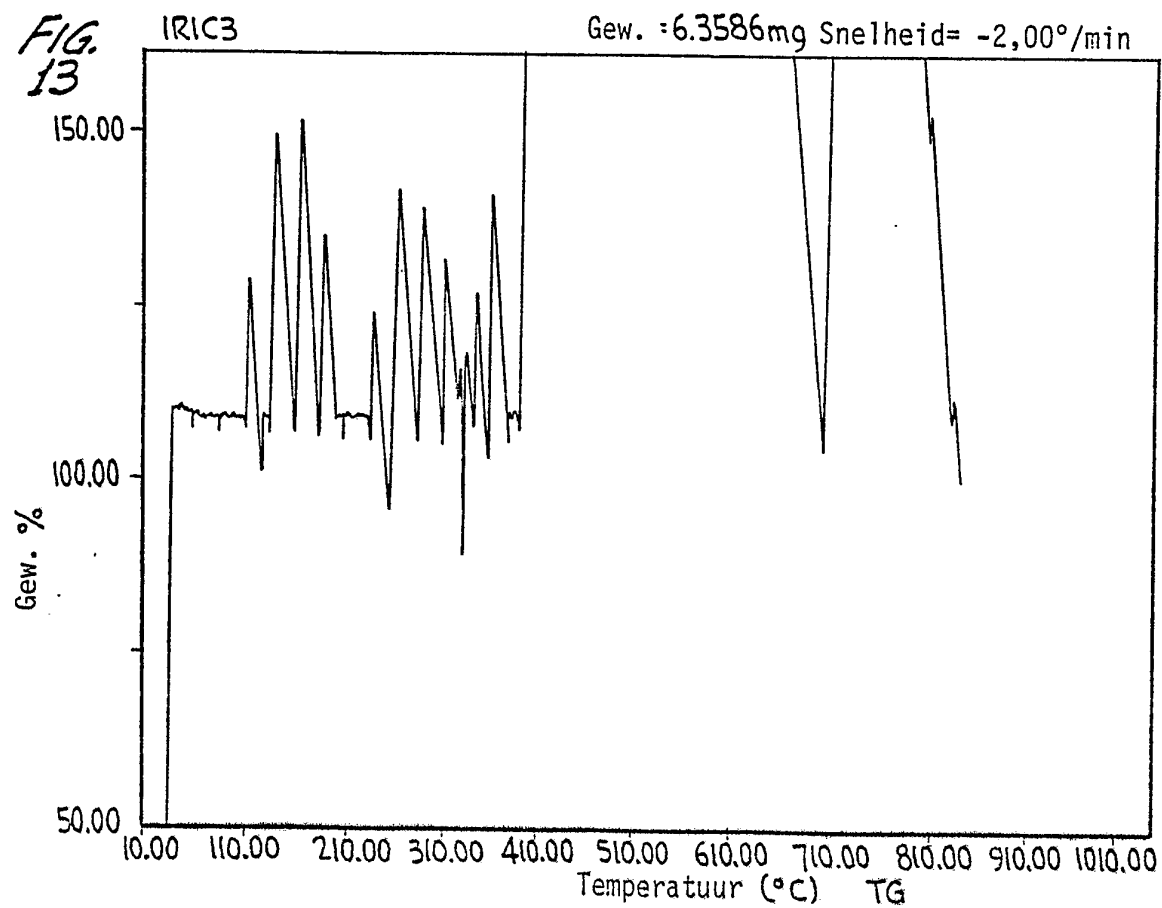
FIG.  
13

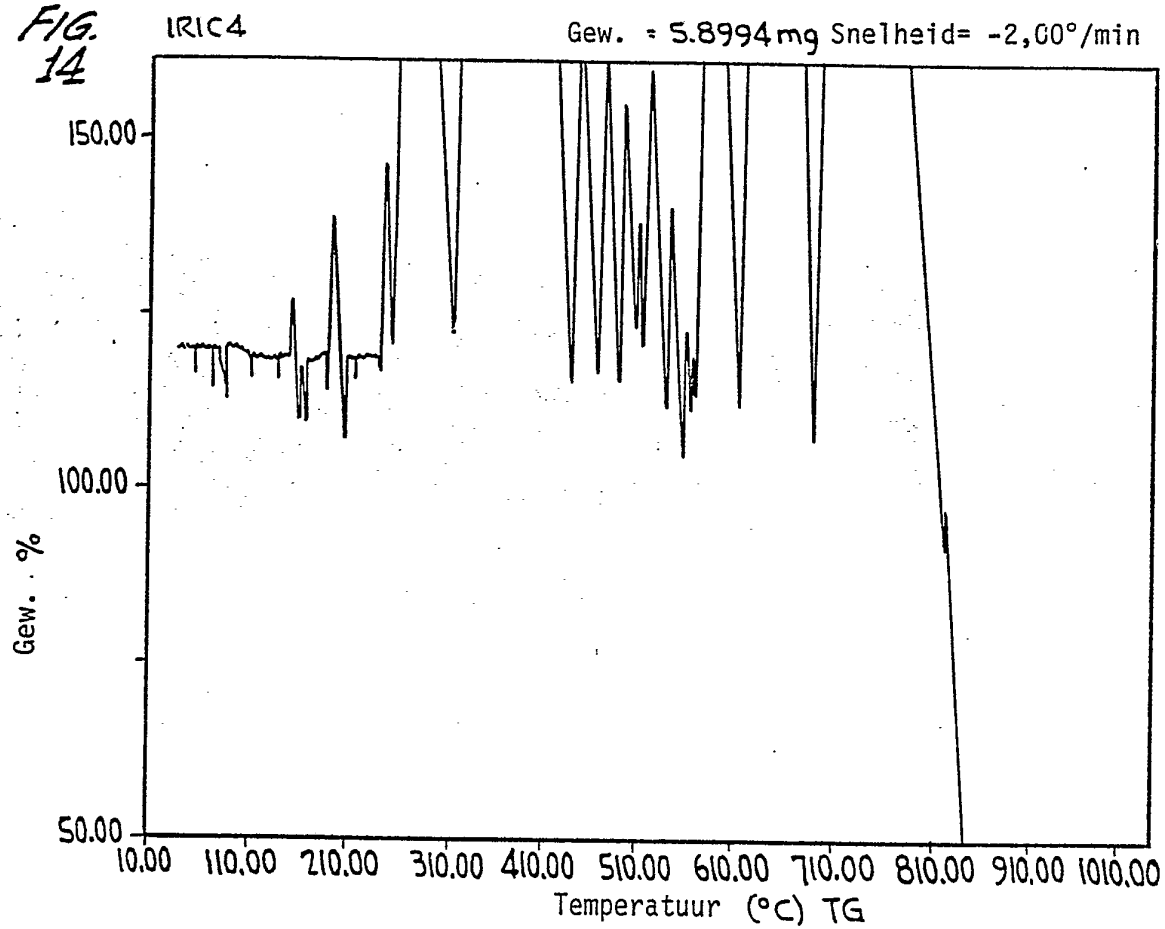
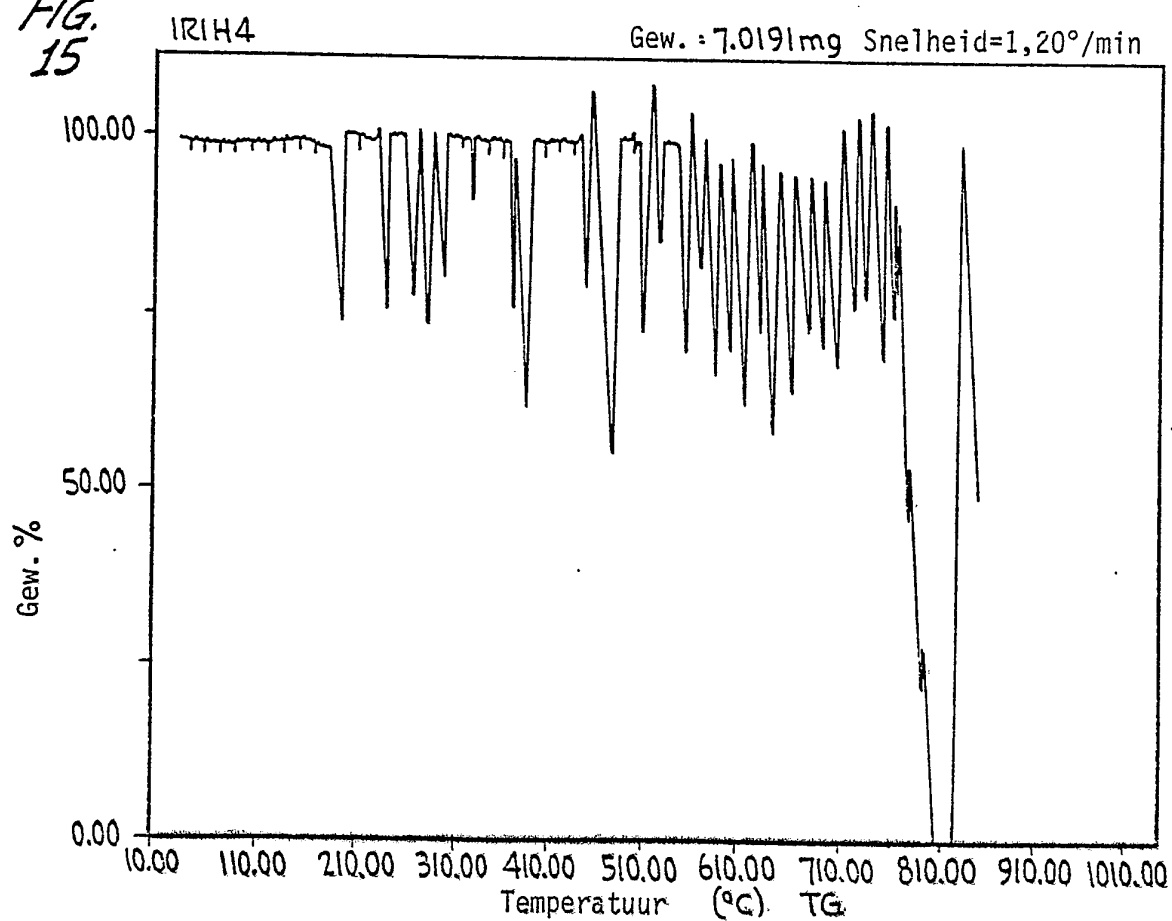
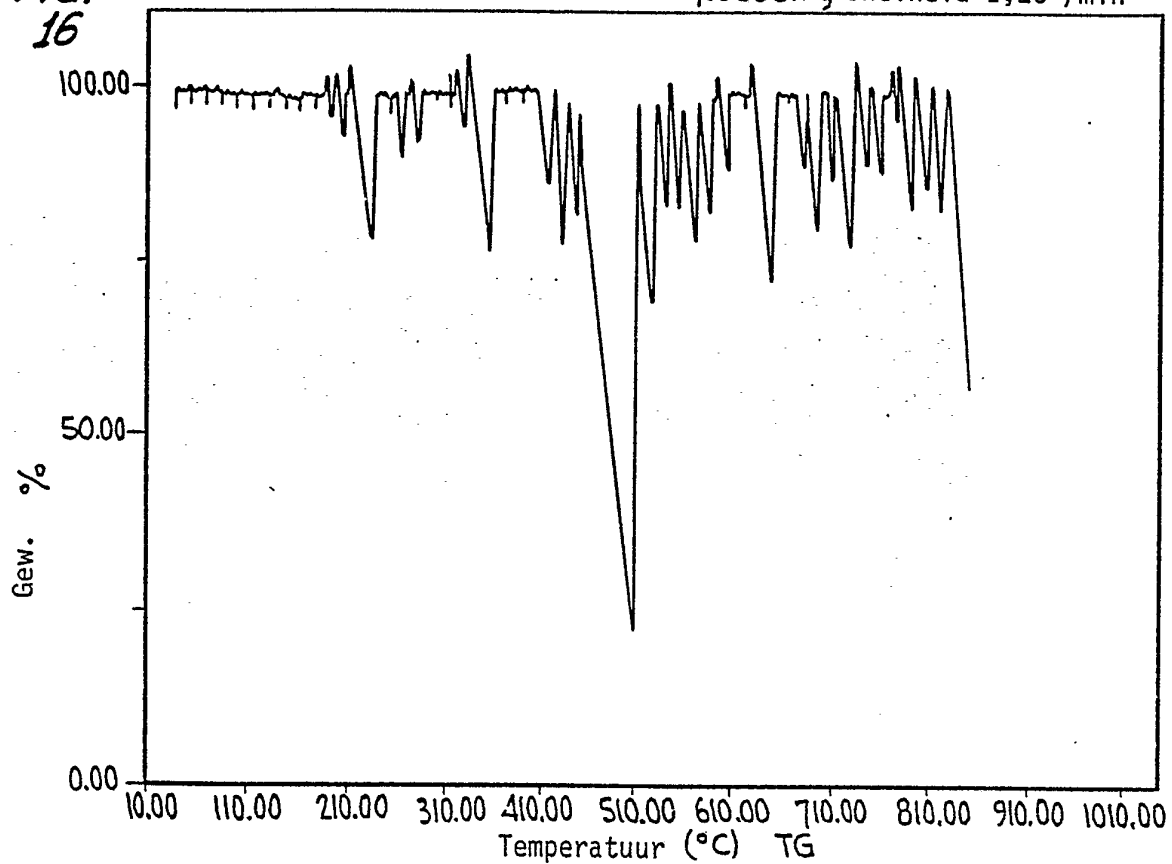
FIG.  
14FIG.  
15

FIG.  
16

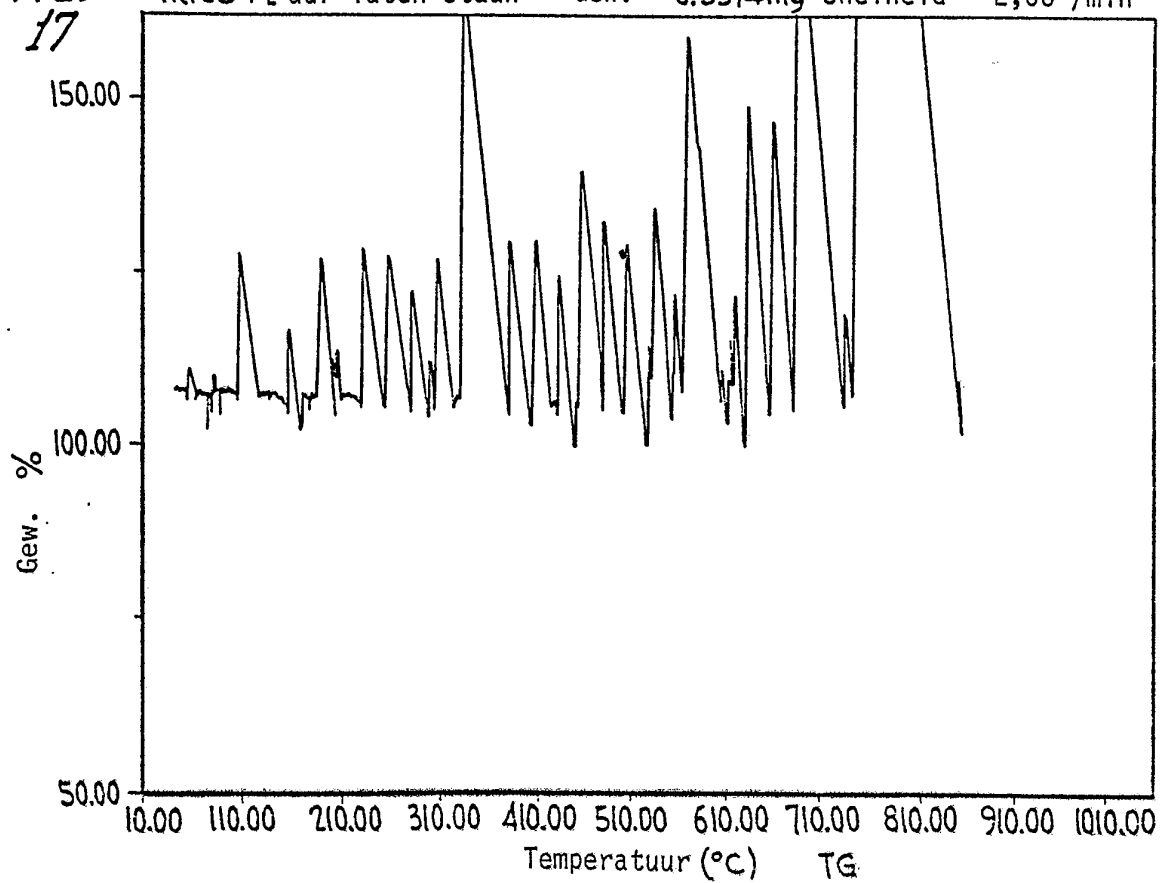
IRIH5

Gew. : 7.0838mg Snelheid=1,20°/min

FIG.  
17

IRIC5 ½ uur laten staan

Gew. : 6.5574mg Snelheid= -2,00°/min





Europees  
Octrooibureau

## VERSLAG BETREFFENDE HET ONDERZOEK

opgesteld krachtens artikel 21 § 1 en 2  
van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien  
van 28 maart 1984

Nummer van de  
nationale aanvraag:

BE 8900671  
B0 1830

| VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  |                                                                                                                                                                                        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Categorie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of tekeningen                                                                                                                                                                                            | Van belang voor conclusie(s)Nr.: | CLASSIFICATIE VAN DE AANVRAAG(Int.Cl.5)                                                                                                                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | DE-A-3 511 017 (F. SCHMIDT)<br>---                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                  | C 22 B 5/16<br>C 22 B 3/44<br>C 01 G 3/00<br>C 01 G 5/00<br>C 01 G 7/00<br>C 01 G 51/00<br>C 01 G 53/00<br>C 01 G 55/00<br>C 21 D 1/04<br>C 22 B 11/00<br>C 22 B 15/00<br>C 22 B 23/00 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | DATABASE INSPEC, accession no.<br>80-1515199, 10th MATERIALS RESEARCH<br>SYMPOSIUM ON CHARACTERIZATION OF HIGH<br>TEMPERATURE VAPORS AND GASES,<br>Gaithersburg, MD, 18-22 september 1978;<br>W.E. KLOTZBUCHER et al.:<br>"Photoselective bimetallic aggregation:<br>A new route to bimetallic clusters"<br>----- |                                  |                                                                                                                                                                                        |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  | ONDERZOCHE GEBIEDEN<br>VAN DE TECHNIEK(Int.Cl.5)                                                                                                                                       |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  | C 22 B                                                                                                                                                                                 |
| Datum waarop het onderzoek werd voltooid<br>11-04-1991                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Vooronderzoeker<br>WITBLAD U.A.  |                                                                                                                                                                                        |
| <b>CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  |                                                                                                                                                                                        |
| <b>X</b> : op zichzelf van bijzonder belang<br><b>Y</b> : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie<br><b>A</b> : achtergrond van de stand van de techniek<br><b>O</b> : verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek<br><b>P</b> : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  |                                                                                                                                                                                        |
| <b>T</b> : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding<br><b>E</b> : eerdere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum<br><b>D</b> : in de aanvraag genoemd<br><b>L</b> : om andere redenen vermelde literatuur<br>.....<br>& : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                  |                                                                                                                                                                                        |

## BE 8900671

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door de Octrooiraad gegarandeerd ; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

**EPO FORM P0462**