



PATENTNI SPIS BR. 3968.

Albert Fritz Meyerhofer, Zürich.

Postupak za izradu metalnih jedinjenja.

Prijava od 21. jula 1924.

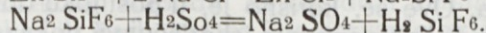
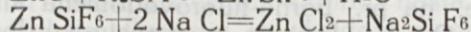
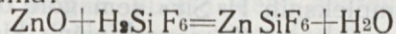
Važi od 1. jula 1925.

Predmet je pronalaska opšti postupak za izradu metalnih jedinjenja svake vrste koji počiva na reakcionoj moći i naročito na cepanju fluorosiliciske kiseline i kompleksne soli fluorne kiseline.

Pri tom se počinje sa metalima, metalnim oksidima ili drugim još rastvorljivim i raspadljivim metalnim jedinjenjima. Ovi se tretiraju sa siliko-fluoro-vodoničnom kiselinom te se tako obrazuje metalni siliko-fluorid, koji se onda zamenom sa solju jedne radne kiseline preobraća. Ovde se radi sa čvrstim početnim jedinjenjima. Talazeći se siliko fluroid odvajaju se od dobijenog metalnog jedinjenja na pr. razlikom rastvorljivosti i najzad ponovo dobija siliko-fluoro-vodonična kiselina iz metalnog siliko-fluorida a koja je upotrebljena kao radna (početna) kiselina.

Za rad ovog povraćanja talazeći se siliko-fluorid ponovo se raspada pomoću kiseline naročito sumporne kiseline.

Ovaj put objašnjen je sledećim formulama:



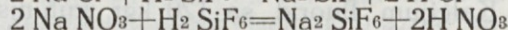
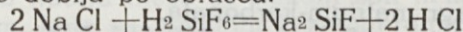
Savršeniji oblik novog postupka sastoji se pak u tome, da se talazeći se siliko-fluorid upotrebi napred za obrazovanje drugih inače vrlo teško pristupačnih metalnih jedinjenja pa tek onda, da se iz, prilikom toga, postalih produkata raspadanja ili izloženih delova ponovo obrazuje siliko-fluorovodonična kiselina.

Proces napreduje u tom slučaju ovako.

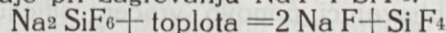
Siliko-fluroid se cepa zagrevanjem u fluorid i silicijum-fluorid. Na fluorid se reaguje karbonatom, oksidom ili ekvivalentnom materijom, pri čem postaje željena metalna so, a silicijum-fluroid se vezuje sa uzgred postalim fluoridom i kiselinom u siliko-fluoro-vodoničnu kiselinu.

Ali na siliko-fluorid može se reagirati neposredno sa karbonatom, oksidom i t.d. da bi se u jednoj operaciji proizvelo željeno metalno jedinjenje i time dobila siliko-fluorovodonična kiselina iz siliko-fluorida sa kiselinom.

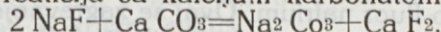
Kao primer za ove procese mogli bi služiti sledeći obrasci, koji pokazuju dobijanje sode. U drugoj gornjoj formuli taložiće se siliko-fluorni natrium ili takav koji se dobija po obrascu.



daje pri zagrevanju NaF i SiF₄.

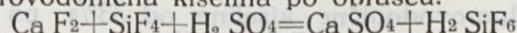


i reakcija sa kalcijum karbonatom



Soda se kristalisanjem izdvaja. Reakcija je naročito olakšana radom u koncentrisanom rastvoru i pod pritiskom odn. sa nedovoljnim količinama vode i uvođenjem ugljene kiseline,

Iz taložećeg se kalcijum fluorida i silicijum fluorida, dobija se ponovo siliko-fluorovodonična kiselina po obrascu.



Razume se, da su za ove reakcije najpodesniji takvi karbonati i t.d. koji daju nerastvorljivi fluorid.

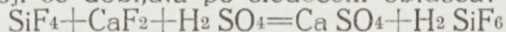
Paralelno se dobijanjem sode mogu se tako isto iz Na F sa kalcijum-sulfidom, kalcijum sulfitom, kalcijum nitratom dobiti teško pristupačna sumporna, sumporasta i azotna jedinjenja alkalija.

Tako na pr. za kali-šalitru u postupku bi trebalo cink-siliko-fluorid da reagira sa kalciumhloridom.

Postajući kalium-siliko-fluorid preobraća se ili neposredno sa azotnom kiselinom ili po cepanju u kalijum-fluorid i siliko-fluorid (prvi sa kalcium nitratom).

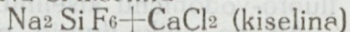
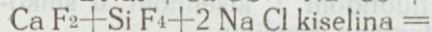
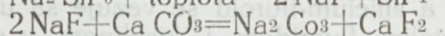
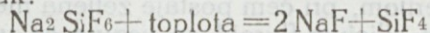
Ali može se do kalijumove šalitre doći i preko potaše i azotne kiseline, pri čem se potaša dobija analogo sodi.

Kao ostaci preostaju iz gornjih postupaka kalcijum fluorid i silicijum fluorid, koji se dobijaju po sledećem obrascu:



U mesto da se ide do siliko-fluorovodonične kiseline, može se ponovo obrazovati i potrebna kalcijum-fluoridna alkalna so, i time skraiti ciklus. Ovo se vrši iz ostataka fluorida zemno alkalija i silicijum fluorida sa radnom alkalnom soli, koja daje potrebnu bazu u prisustvu kiseline, pri čem ova kiselina služi kao dodirna materija.

Sledeći obrasci objašnjavaju ovaj postupak:

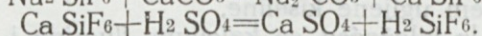
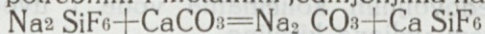


poslednja reakcija se vrši bez dometanja kiseline.

Sledeći brojni primer neka služi za objašnjenje: 20 kgr. natrijum-fluorida i 100 kgr. kalcijum karbonata, mešaju se nekoliko časova u 350 litara vode do potpunog mešanja. Po svršenoj reakciji odvaja se karbonat u rastvoru i potpuno izdvaja nerastvorljivi kalcijum-fluorid, filtrat i voda za pranje daju posle isparenja i kalcinacije 100 kgr. natrium-karbonata.

Kalcijum fluorid sa 120 kgr. kuhinjske soli u slabo slanom rastvoru, na toploti, upotrebljavajući ponovo vraćeni silicijum fluorid, koji se neposredno uvodi u rastvor u siliko fluor natrium. Ovaj se zagrevanjem razlaže u natrium-fluorid i silicijum-fluorid.

Kraći put za iskorišćenje siliko-fluorida iziskuje razlaganje i reagira neposredno sa potrebnim i metalnim jedinjenjima na pr.

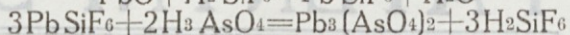
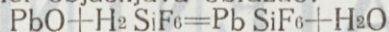


Opšti primer postupka je ovaj: 50 kgr. cinkoksida mešaju se sa 432 kgr. siliko-fluorovodonične kiseline od 33%, pa se potom doda 117 kgr. kuhinjske soli. Pri tom postaju 188 kgr. Na_2SiF_6 i 325 l. cink hlornog rastvora (80 kgr. cinkhlorida).

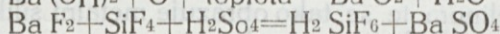
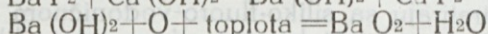
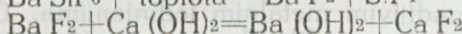
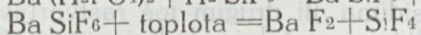
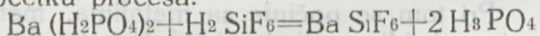
188 kgr. NaSiF_6 daju pri cepanju na toploti 84 kgr. natrium-fluorida. Reakcija sa 100 kgr. kalcijum karbonata i 350 l. vode, daje 78 kgr. kalcijum fluorida i 350 l. sodne cedji od 25%, dakle se može dobiti soda isparenjem i kristalisanjem.

Za obrazovanje metalnih soli izvesnih inače teško pristupačnih kiselina može se metalni siliko-fluorid mešati i sa takvom kiselinom ili nekom solju kiseline, koja sa metalom (ranije vezanim za siliko-fluorovodoničnu kiselinu) proizvodi nerastvorljivo jedinjenje. I ovde se siliko-fluorovodonična kiselina dobija neposredno iz soli.

Primer objašnjava obrazac:

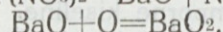
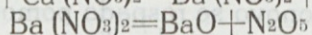
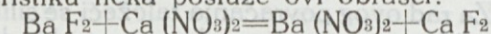


Ovaj se proces može primeniti sa H_2SiF_6 da bi se iz barijum fosfata, koji se odvaja pri dobijanju H_2O_2 , dobio ponovo barijum super-oksidi. Prema tome se barijum fosfat rastvara sa H_2SiF_6 u slobodnu fosfornu kiselinu i barijum-siliko fluorid. Siliko-fluorid se razgrevanjem na pr. do 250° cepa u barijum fluorid i silicijum-fluorid. Barijum-fluorid treba reagirati sa hidroksidom zemnoalkalija u kalcijum fluorid i barijum hidroksid. Iz poslednjeg se na poznati način dobija zagrevanjem barijum super-oksidi, iz fluorida zemnoalkalija postaje, s druge strane H_2SiF_6 , koja je trebala u početku procesa.



Gore pomenuti ciklus valja skratiti, ako se iz cepanja barijum-siliko-fluorida proizvede barijum fluorid reaguje sa nitratom jednog takvog metala, koji obrazuje teško rastvorljivi fluorid na pr. sa kalcijum-nitratom.

Pri tom postajući barijum nitrat prelazi zagrevanjem u barijum oksid, pri čem se ponovno dobijaju azotne pare. Za karakteristiku neka posluže ovi obrasci:



Pod pronalazak potpada i upotreba drugih kompleksnih H_2SiF_6 sem gore opisane, na pr. borna-fluorovodonična kiselina. Ove se, korisno je, u postupku dobijaju iz komponenata iskorišćujući pokazani način rada.

Dobijanje potaše pomoću kompleksnog fluorovodoničnog jedinjenja na pr. kalijum-bor-fluorid teče ovako: ovaj se zagrevanjem cepa u kalijum fluorid i borfluorid. Kalijum-fluorid se potom preobraća u količinama vode nedovoljnim za rastvor, pri reakciji obrazujućeg se karbonata, sa nerastvor-

ljivim karbonatima na pr. kalcijum karbonat u nerastvorljivi kalcijum-fluorid i potašu. Iz taloga se filtrira i pere vodom. Pri raspadanju kalijum-bor-fluorida postali bor-fluorid vraća se ponovo. Uvodenjem hlorovodonične kiseline, koja istovremeno sadrži u sebi pri pomenutoj reakciji postali kalcijum-fluorid i dovoljne količine hlorkalijuma.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za izradu metalnih jedinjenja naznačen time, što se metali ili metalni oksidi i t.d. obrađuju sa silikofluorovodoničnom kiselinom, koja reagira na metalni siliko fluorid sa solju kiseline, koja se uvodi, metalno jedinjenje se od taloženog silikofluorida odvaja i iz ovog opet dobija silikofluorovodonična kiselina.

2. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se taložeći se siliko-fluorid reagira kiselinom, naročito sumpornom kiselinom radi obrazovanja siliko-fluorovodonične kiseline.

3. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se taložeći se siliko-fluorid zagrevanjem cepe u fluroid i silicijum-fluorid reagira sa karbonatom, oksidom ili ekvivalentnom materijom a silicijum fluorid sa fluoridom i kiselinom spaja u silicijum fluorovodoničnu kiselinu.

4. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se taložeći se siliko-fluorid zagrevanjem cepa u fluorid i silicijum fluorid, fluorid reagira sa karbonatom, oksidom, ili ekvivalentnom materijom u silikat fluorid sa novo obrazovanim fluoridom i jednom soli metala sam ili u prisustvu kiseline vraća se u početni siliko-fluorid.

5. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, 3 i 4, naznačen time, što se, taložeći se siliko-fluorid, reagira neposredno sa karbonatom, oksidom ili ekvivalentnom materijom, našta se pored metalne soli siliko fluorid ponovo vraća u siliko-fluorovodoničnu kiselinu.

6. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, 3 i 5, naznačen time, što se alkalne soli sa siliko-fluorovodoničnom kiselinom razlažu u alkalni siliko fluroid i kiselinu, tako postali fluorid cepa zagrevanjem u alkalni fluorid i silicijum fluorid, našta se iz alkalnog fluorida sa oksidom zemnoalkalija ili karbonatom iste obrazuje oksid ili karbonat alkalija, s druge strane, prevodi po izvlačenju alkalnog oksida ili kar-

bonata zaostali zemnoalkalni fluorid zajedno sa slobodno postalim silicijum fluoridom u prisustvu kiseline u siliko-fluorovodoničnu kiselinu.

7. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, 3 do 6, naznačen time, što se alkalni siliko-fluorid zagrevanjem cepa u alkalni fluorid i silicijum fluorid, našta se iz alkalifluorida sa oksidom zemnoalkalija ili karbonatom iste, obrazuje oksid ili karbonat alkalija, s druge strane, po izvlačenju alkalnog oksida ili karbonata obrazuje ponovo zaostali zemnoalkalni fluorid zajedno sa slobodno postalim silicijum-fluoridom i alkalnom soli u prisustvu kiseline alkalisilicijum fluorida.

8. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 6 i 7, naznačen time, što se reakcija između alkalifluorida i zemnoalkalne soli vrši sa malo vode u koncentriranom rastvoru pod pritiskom odn. unoseći ugljenu kiselinu.

9. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se za izradu barijum superoksida reagira rastvorljiva barijumova so na pr. barijumsulfat sa siliko-fluorovodoničnom kiselinom, fosforna kiselina se odvaja, staloženi barijumsilikofluorid razloži u barijumfluorid sa zemnoalkalnim hidrok- sidom obrazuje kalcijum fluorid i barijumhidroksid a iz ovog zagrevanjem u prisustvu kiseonika barijumsuperoksid, dok silicijum fluorid služi u prisustvu kiseline za dobijanje siliko fluorovodonične kiseline.

10. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1—9, neznačen time, što barium fluorid sa nitratima takvih metala, koji obrazuju teško rastvorljive fluoride, reagira na barium nitrat i isti prevodi zagrevanjem u barijum oksid kao i barijum super oksid a taložeći se fluorid opet služi za obrazovanje siliko-fluorovodonične kiseline.

11. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1, naznačen time, što se metalni siliko fluorid meša sa nekom soli ili kiselinom, koja sa metalom vezanim ranije za silikofluorovodoničnu kiselinu obrazuje nerastvorljivo jedinjenje, pri čem se siliko-fluorovodonična kiselina neposredno ili iz njegove soli ponovo dobija i ponovo može uvesti u kružni ciklus.

12. Oblik izvodjenja postupka po zahtevu 1—11, naznačen time, što se umesto siliko fluorovodonične kiseline mogu upotrebiti kompleksne fluorovodonične kiseline ili njihovi sastojci.

