



PATENTNI SPIS BR. 3473.

Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holandija.

Postupak za rastavljanje od cirkonijuma i hafnijuma.

Prijava od 10. januara 1924.

Važi od 1. marta 1925.

Pravo prvenstva od 26. aprila 1923 (Holandija).

Izum se odnosi na rastavljanje od cirkonijuma i elemenata, čiji je atomski broj 72, naime hafnijuma, koji se često nalaze skupno u rudačama i posjeduju jedan drugome veoma slična kemijska svojstva.

U smislu izuma polazi se rastavljanje ovih elemenata, time da se polazi od rastopine dvostrukih fluorida hafnijuma i cirkonijuma ili odgovarajućih kiselina.

Pod dvostrukim fluoridima imaju se u slijedećem razumjeti jedinjenja sa formulom nXF , ZrF_4 i nXF , HfF_4 na pr. X_2ZrF_6 i X_2HfF_6 u kojem je X jedan metal, kao kalium i Hf znači hafnium. Pod odgovarajućim kiselinama imaju se razumjeti kiseline H_2ZrF_6 i H_2HfF_6 ili u opće nHF , ZrF_4 i nHF , HfF_4 . Izlučenje iz rastopine dvostrukih fluorida ili odgovarajućih kiselina može usljediti u smislu izuma pomoću frakcionirane kristalizacije u prisutnosti fluorovodikove kiseline i prednosno takodje u prisutnosti suviška kationa, pri čemu se dobiva zadnji dodatkom prikladne množine rastopljive soli, u kojoj je jednaki metal (X) kao u dvostrukim fluoridima hafnijuma i cirkonijuma.

Dobri rezultati dobivaju se, ako se polazi od rastopine alkalijevih dvostrukih fluorida, na pr. jedne takove od kaliumovog dvostrukog fluorida. Preporučljivo je, da se iz rastopine dvostrukih fluorida odstrane svi eventualno u njoj nalazeći se drugi metali, prije nego se preduzme frakcionirana kristalizacija,

Za proizvodnju rastopine dvostrukih fluorida ili odgovarajućih kiselina iz cirkonminerala, koji sadrže hafnijuma, mogu se primjeniti razni postupci.

K mineralu kao na pr. u trgovini dobivenom cirkonoksidu, može se dodati prikladna količina kalciumbifluorida K — HfF i onda staliti mješavinu obih tvari. Tako se dobiju kaliumovi dvostruki fluoridi hafnijuma i cirkonijuma K_2ZrF_6 i K_2HfF_6 .

Jedan drugi postupak sastoji se u tome da se mineral najprije rastopi u fluorovodikovoj kiselini i onda se doda potrebna količina kalciumbifluorida.

Prema jednom trećem postupku može se polazna tvar stopiti sa jednim prikladnim srestvom i jedinjenja mogu se onda dodatkom fluorida, bifluorida ili fluorovodikove kiseline pretvoriti u željene dvostruke fluoride ili kiseline.

Jedan primjer primjene postupka u smislu izuma opisuje se još поближе.

Mineral na pr. alvit stali se sa trostrukom količinom kalciumbifluorida, tako da se tvore kaliumovi dvostruki fluoridi hafnijuma i cirkonijuma. Tako dobiveni produkt rastopi se u vrućoj rastopini od 10% fluorovodikove kiseline i 5% kaliumfluorida. Na taj način dovedu se u rastopinu samo jedinjenja cirkonijuma i hafnijuma i od eventualno prisutnog litana, nioba, tantala i sl.; druge nečistoće pak ostanu natrag. Dobivena rastopina se filtrira i ohladi,

usljed čega se iskristalizira glavna količina.

Pošto je dvostruki fluorid hafniuma lakša rastopiv nego dvostruki fluorid cirkonijuma, to sadrži kristalizirana masa znatnu manju količinu hafniuma, rastopina. Matična lužina sadrži nasuprot bitno vežu količinu hafniuma nego li prvobitna rastopina i cirkonijum se može iz te potpuno odstraniti pomoću opetovane kristalizacije na jednaki način, tako da praktički preostane samo dvostruki fluorid hafniuma.

Primjese titana, nioba, tantal i sl. mogu se na bilo koji način poznat odstraniti iz dobivene rastopine, tako da konačno preostane u bitnosti čista rastopina kalijum-hafnium-fluorida. Prednostno se ali obavlja ovo odstranjenje, prije nego se predje na kristalizaciju.

Spomenuta rastopina ispari se do suhog na što se može hafnijumov dvostruki fluorid prevesti u drugo hafnijumovo jedinjenje i metal, na pr. na poznati način kao kod cirkona.

Metalački hafnijum može se dobiti na slijedeći način: k rastopini dobivenog dvostrukog fluorida hafniuma pridoda se suvišak baze usljed čega se obori hidroksid hafniuma. Hidroksid se zagrijanjem prevede na oksid, i time da se zadnji reducira na prikladan način, poznat za reduciranje cirkonovog oksida, dobiva se metalčki hafnijum.

Hafnijum može se na sličan način potpuno odstraniti iz kristalne mase, time da se dobiveni kristali rastope u svježoj rastopini fluorovodikove kiseline, da se ova rastopina dovede opet do kristalizacije itd. Stoga je moguće napraviti takodjer u bitnosti čisti cirkonijum.

U slijedećem ima se pod izrazom „visoki postotak“ razumjeti takodjer 100% i pod izrazom „dvostruki fluoridi“ takodjer odgovarajuće kiseline.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za rastavljanje od cirkonijuma i hafniuma, naznačen time, da se polazi od rastopine dvostrukih fluorida hafniuma i cirkonijuma.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, da se polazi od rastopine alkalijevih dvostrukih fluorida hafniuma i cirkonijuma.

3. Postupak po zahtjevu 1 ili 2, naznačen time, da se cirkonove rudače, koje sadrže hafniuma skupa stale sa talnim sredstvom i da se istovremeno s time ili kasnije dodatkom prikladnih jedinjenja tvore željeni dvostruki fluoridi hafniuma i cirkonijuma.

4. Postupak prema zahtevu 1, 2 ili 3, naznačen time, da se rastavljanje dvostrukih fluorida poluču frakcioniranom kristalizacijom.

5. Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, da se rastopini dvostrukih fluorida prije kristalizacije pridoda slobodna fluorovodikova kiselina.

6. Postupak po zahtjevu 5, naznačen time, da se osim toga suvišak kationa pridoda rastopini dvostrukih fluorida.

7. Postupak po zahtjevu 4, naznačen time, da se dobivena mješavina dvostrukih fluorida prije frakcionirane kristalizacije oslobodi od primjesa.

8. Postupak po zahtjevu 3, naznačen time, da se cirkonova rudača sadržeća hafniuma, skupa stali sa kalijumovim bifluoridom.

9. Postupak za proizvodnju hafniuma iz mase, koja sadrži hafnijumova i cirkonijumova jedinjenja, naznačen time, da se ova jedinjenja prevedu u dvostruke fluoride, da se ove soli rastave frakcioniranom kristalizacijom, i dobiveni dvostruki fluorid hafniuma prevede u metalčki hafnijum.