



PATENTNI SPIS BR. 3701.

Naamlooze Vennootschap Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holandija.

Postupak za rastavljanje od hafniuma i cirkonijuma.

Prijava od 8. januara 1924,

Važi od 1. juna 1925.

Pravo prvenstva od 28. aprila 1923. (Holandija).

Izum se odnosi na rastavljanje od elementa, čijeg je atomna brojka 72, imenovan hafnium i cirkonium. Ovi elementi nalaze se često skupno u rudačama i posjeduju jedan drugom veoma slična kemična svojstva.

U smislu izuma usljeduje rastavljanje time pomalo i frakcionirano, da se iskoristi različitost baziciteta hafniumovog oksida i cirkoniumovog oksida, pošto se je ustanovilo, da je hafniumov oksid više bazičan nego cirkonov oksid.

Zadnje svojstvo može se iskoristiti, time da se doda jedna baza ili sol, koja djeluje hidrolizom ili bilo kojim drugim rastavljanjem kao baza. Dodatak usljeduje k rastopini od hafniumovih i cirkoniumovih soli u takovom količinskom razmjeru, da se metali obore djelomično u obliku njihovih hidroksida. Dobivena oborina sadrži razmjerno manje hafniuma i više cirkonijuma nego prvobitna mješavina.

Osim toga može se rastopina jedne kiseline pridodati k mješavini hafniumovih i cirkoniumovih hidroksida ili oksida u takovoj množini, da se jedan dio metala dovede u rastopinu, u obliku soli. Dobivena rastopina biti će razmjerno bogatija na hafniumu nego prvobitna mješavina.

U smislu izuma mogu se također sjediniti oba navedena postupka.

Za sva tri postupka od velike je važnosti, da je rastopina soli ili mješavina hidroksida ili oksida slobodna od primjesa drugih metala kao titana, nioba, tantala, aluminijuma

željeza i sl. Ako se nalaze zadnji metali u mješavini kao primjese k hafniumu i cirkoniumu, to prouzrokuju prije spomenuti postupci velike poteškoće, pošto imenovani metali posjeduju također međusobno različite bazicitete. Stoga je preporučivo najprije odstraniti bilo koje primjese ovih metala, što se može dogoditi na koji poznati način, na pr. na prikladan poznati način za odstranjenje takovih primjesa iz jedinjenja cirkonovih.

Za bolje razumevanje neka se u slijedećem šire opišu tri radna načina u smislu izuma.

Kod izvedbe prvog postupka prevede se netopivi mineral u mješavinu rastopljivih soli time da se na primjer rastopina sa prikladnim srestvom, kao kalijumbifluoridom, usljed čega se mogu cirkonium i hafnium prevesti u rastopljive dvostruke fluoride. Rudača se može staliti također sa natriumbisulfatom, usljed čega se cirkonium i hafnium pretvore u rastopljive sulfate.

Pošto se je iz mješavine na bilo koji prikladan način odstranila svaka nečistoća, prouzročena prisućem drugih metala, pridoda se ili jedna baza, kao na pr. amoniakova voda, natrium hidroksid ili bazički reagirajuća sol, kao natriumacetat ili jedna sol, koja rastavljanjem djeluje kao baza, kao na pr. natriumthiosulfat. Dodatak k rastopini usljeduje u takovoj količini, da se jedan dio prisutnih metala obori kao mješavina njihovih hidroksida. Hafnium, čiji je oksid više bazičan, koncentrira se tako u rastopini, do-

čim oborina sadrži razmjerno manje hafniuma nego li prvobitna mješavina. Oborina hidroksidna odijeli se filtriranjem i iznova se prevede u rastopljivu solnu mješavinu, na što se opet pridoda rastopini jedna baza ili odgovarajuće jedinjenje. Ovo preradjivanje opetuje se dok je rastavljanje dostiglo željeni stepen.

S druge strane može se takodje k matičnoj lužini pridoda opet jedna baza ili odgovarajuće reagirajuće jedinjenje, tako da se metali opet djelomično obore. Na taj način može se stalno povisivati sadržina hafniuma u matičnoj lužini. Iz konačno dobivene matične lužine, koja sadrži maleni ili u opće nikakav procenat cirkonijuma, može se oboriti hidroksid hafniuma dodatkom suviška baze ili odgovarajućeg jedinjenja ili hidrolizom usljed preradbe pregrijanom parom time da se hidroksid zagrije na prikladnu temperaturu, prevede se u oksid i time da se zadnji reducira na pr. na poznati način za redukciju cirkonovog oksida, dobiva se metal hafnium ili u čistom stanju ili sa malom primjesom cirkonijuma.

Ima se na pr. spomenuti, da, ako se polazi od čiste mješavine rastopljivih soli hafniuma i cirkonijuma, kako se mogu neposredno dobiti iz nekih mineralija, tako da mješavina sadrži na primer 50% hafniuma, cirkonijum se može u bitno čistom stanju oboriti pomoću dvanaest izamance slijedećih preradjivanja sa natriumhidroksidom, i tako dobivene hidroksične oborine svaki put se prevedu u rastopljivu solnu mješavinu. Iz usporredbe rečenih oborina je proizašlo, da je četvrta oborina na pola tako bogata na hafniumu kao prvobitna mješavina, dočim osma oborina ima samo četvrtinu prvobitne sadržine hafniuma.

U smislu drugog radnog načina polazi se od mješavine hidroksida ili oksida. Iz cirkonovog minerala, koji sadrži hafniuma, može se napraviti na prije opisani način čista rastopljiva solna mješavina. Iz rastopine ove mješavine napravi se mješavina hidroksida, ili time, da se iz rastopine solne mješavine sav hafnium i cirkonijum obori dodatkom suviška jedne baze, ili time, da se soli hidroliziraju preradjivanjem pomoću pregrijane pare. K ovako dobivenoj oborini hidroksida doda se količina kiseline, koja nije dostatna, da rastopi potpuno hidrokside. Rastopina će stoga sadržati razmjerno više hafniuma nego li prvobitna mješavina. Tako se može na pr. nešto klorovodikove kiseline dodati k mješavini hidroksida. U tom slučaju sadrži djelna rastopina oksiklorida razmjerno više hafniuma nego li prvobitna. Ostatak se može opet preradjisati kiselinom, tako da se iz njega odstranjuje uvijek više hafniuma.

S druge strane može se k rastopini opet dodati jedan suvišak baze, tako da se održi mješavina hidroksida od cirkonijuma i hafniuma, koja je bogatija na hafniumu nego li prvobitna mješavina. Ova mješavina može se opet preradjivati sa kiselinom, tako da se hafnium opet umnoži u rastopini, i time da se na jednaki način postupka, može se dobiti željena koncentracija.

Konačno dobivena rastopina, koja posjeduje visoku sadržinu na hafniumu, može se u svrhu proizvodnje metalčkog hafniuma ili legure od hafniuma i cirkonijuma, posjedujuće visoku sadržinu na hafniumu, preradjivati na već poznati način.

Vrlo dobri rezultati dobiju se takodje pomoću trećeg postupka, koji prestavlja kombinaciju oba prvo opisana.

Može se najprije napraviti čista rastopina hafnijumovih i cirkonijumovih soli, na pr. iz cirkonovog minerala, koji sadrži hafniuma. K ovoj rastopini doda se baza ili odgovarajuće reagirajuće jedinjenje, tako da se djelomično obori mješavina hidroksida.

K matičnoj lužini, koja sadrži razmjerno više hafniuma nego li prvobitna mješavina doda se suvišak baze, tako da se metali potpuno obore kao hidroksidi. Dobivena mješavina hidroksida preradjuje se onda kiselinom, tako da se metali dovedu djelomično u rastopinu. Ostatak hidroksida odvoji se filtriranjem i matična lužina, koja je opet bogatija na hafniuma nego li mješavina hidroksida, obradjuje se iznova sa bazom ili odgovarajućim jedinjenjem. Ova se operacija nastavi dok se dobije željena koncentracija u hafniumu.

Mješavina sa visokom sadržinom cirkonijuma može se dobiti na odgovarajući način i nastavljanjem postupka dobiti će se cirkonijumov hidroksid, od kojeg se mogu dobiti na poznati način metalčki cirkonijum ili željeno cirkonijumovo jedinjenje.

Dobiveno hafnijumovo jedinjenje, koje posjeduje maleni postotak cirkonijuma ili u opće ne posjeduje cirkonijuma, može se prevesti na već opisani način u hafnijumov oksid ili metalčki hafnium. Druga hafnijumova jedinjenja mogu se dobiti isto tako primjenom postupka, poznatog za cirkonijum.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za rastavljanje hafniuma i cirkonijuma, naznačen time, da rastavljanje usljeduje po malo i frakcionirano i poluču se primjenom različite bazicitete oksida i hafnijumovog i cirkonijumovog.

2. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, da se k rastopini mješavine hafnijumovih i cirkonijumovih soli doda baza ili sol, koja hidrolizom ili inim rastavljanjem djeluje ba-

zički, i to u takovoj množini, da se metali obore djelomično kao hidroksidi.

3. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time da se k jednoj mješavini hidroksida ili oksida hafniuma i cirkonijuma pridoda rastopina kiseline u takovoj množini, da se jedan dio metala rastopi u obliku soli.

4. Postupak po zahtjevu 1, naznačen time, da se k rastopini mješavine hafniumovih i cirkonijumovih soli doda baza ili sol koja hidrolizom ili inim rastavljanjem djeluje bazički, i to u takovoj množini, da se metali obore djelimično kao hidroksidi, našto se tim hidroksidom pridoda rastopina kiseline u ta-

kovoj množini, da se jedan dio metala rastopi u obliku soli.

5. Postupak po zahtjevu 2, 3 ili 4, naznačen time, da se cirkonijumovi minerali, koji sadže hafniuma stope skupa sa talnim sredstvom i prevedu u rastopljivu solnu mješavinu, koja se oslobodi od eventualno prisutnih primjesa, i da čistoj rastopini solne mješavine biva pridodan suvišak na bazi i dobivena hidroksidna mješavina bude prerađena sa kiselinom u smislu zahtjeva 3 ili bude pridodana u smislu zahtjeva 2 jedna baza ili jedna sol, koja hidrolizdom ili inim rastavljanjem djeluje bazički.
