

Ph. 292

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

para una patente de invención por veinte años, por = Procedimiento para la transformación de fosfatos de hafnio y de zirconio. = a favor de la Razón Social N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, residente en Eindhoven (Países Bajos).

=/=

El invento se refiere a un procedimiento para la transformación de sales de hafnio y de zirconio más especialmente de fosfatos de hafnio y de zirconio. Bajo "fosfatos" han de entenderse en lo sucesivo tanto los ortofosfatos como también los piro y metafosfatos.

Cuando se trata de separar de los minerales de zirconio el zirconio y hafnio libres de sueldades, puede tratarse el mineral de zirconio con cualquier medio fundente por ejemplo con ácido sulfúrico y añadir ácido fosfórico a los compuestos de zirconio y hafnio disueltos en un medio fuertemente ácido. Mientras que los fosfatos de los metales contenidos en los minerales además de hafnio y zirconio son disolubles en un ácido concentrado resultan insolubles en este los fosfatos de hafnio y de zirconio. Se puede por lo tanto ob-



tener dichas combinaciones de hafnio y zirconio juntamente en estado puro por sencilla filtración.

Ahora bien, cuando se quiere separar una mezcla de sales de hafnio y zirconio en sus partes constitutivas partiendo de la mezcla de los fosfatos o bien cuando se quiere transformar la mezcla de los fosfatos en otras composiciones, esto solo será posible, cuando se quiere evitar una fusión con sosa o otros métodos analogos de descomposición llevando los fosfatos en una forma soluble. Aunque por lo general los fosfatos de hafnio y del zirconio no son solubles en ácidos fuertes, es posible según se ha descrito en solicitudes anteriores, llevar a un estado soluble los fosfatos del hafnio y del zirconio con ayuda de ácido de fluoruro hidrico, ácido oxálico, ácido fosfórico o ácido sulfúrico fuerte.

Ahora bien, se ha encontrado que compuestos cuya fórmula química en ciertos lugares contiene uno o más grupos de hidróxilos, también tienen la capacidad de llevar a un estado de solubilidad los antes mencionados compuestos del hafnio y del zirconio y de transformarlos en compuestos complejos de hafnio y de zirconio. A estos compuestos pertenecen peróxido de hidrogeno y cierto grupo de compuestos orgánicos.

Según el invento, el procedimiento para la transformación de fosfato de hafnio y de zirconio en otros compuestos de hafnio y de zirconio consiste en que por la adición al fosfato de hafnio y (ó) al fosfato de zirconio en un medio básico de peróxido de hidrógeno o de uno o varios compuestos orgánicos en los cuales está unido por lo menos a un átomo de carbono un grupo de alcohol, y a un átomo de carbono inmediatamente un grupo de alcohol o un grupo de carboxilo, son formados compuestos complejos de hafnio y (ó) de zirconio.

En la solución obtenida conforme a lo antes descrito pueden ser transformados, conforme al invento, los compuestos complejos de hafnio y de zirconio en los óxidos de hafnio y de zirconio. Según el invento puede también precipitarse el ácido fosfórico como fosfato insoluble antes de la precipitación de los óxidos de la solución.



Los compuestos solubles del hafnio y del zirconio que pueden obtenerse según este procedimiento son de constitución compleja pues se ha visto que en dicha solución las reacciones ordinarias sobre el zirconio resultan negativas.

Entre los compuestos orgánicos que pertenecen a la clase antes mencionada hay que citar los alcoholes que son por lo menos de doble valor y que poseen grupos de alcohol que están ligados a átomos de carbono situados unos al lado de otros, es decir por ejemplo, glicerina, glucosa, azúcar en bruto, pirocatequina, pirogalol y analogos; en cambio no pueden ser formados compuestos complejos con ayuda de hidroquinon, floroglucina y analogos, puesto que en estos alcoholes los grupos de alcohol están ligados a átomos de carbono no situados unos junto a otros. Además son de citar *d* oxiacidos por ejemplo ácido láctico, tártaro y analogos, compuestos en los que un grupo de alcohol y un grupo de carboxilo son ligados a dos átomos de carbono, situados uno junto a otro.

A base de algunos ejemplos se explicará más claramente el invento.

Transformando dos Kgs. de circuito, que contiene aproximadamente 40 % de óxido de zirconio en fosfato por tratamiento del mineral con un medio fundente y por adición subsiguiente de ácido fosfórico puede ser eliminada la mayor parte de las impurezas, que puede consistir esencialmente de hierro, por decantación y lavado. La suspensión de fosfato así obtenida puede entonces ser llevada a solución por mezcla con tres Kgs. de azúcar de caña y tanta disolución de sosa caustica hasta que se obtenga una reacción fuertemente alcalina. Cuanto mas lejía se emplee mas rápidamente se disuelve el fosfato. De esta solución pueden separarse en caso dado las ultimas huellas de hierro para la introducción de hidrógeno sulfurado. De la solución así obtenida, que ahora al lado de ácido fosfórico contiene zirconio y hafnio casi libre de otros compuestos metálicos puede volver a extraerse de diversas maneras zirconio y hafnio libre



de ácido fosfórico. Así puede precipitarse según el invento en el líquido alcalino el ácido fosfórico con ayuda de cloruro de bario. Después del filtrado puede entonces precipitarse el hidróxido de zirconio en que se neutraliza precisamente. ^{la solución} Por la acidificación del líquido libre de fosfato, puede según el invento, separarse por oxidación la materia orgánica, por ejemplo con persulfato de potasio y precipitar después con una base los óxidos del hafnio y del zirconio o bien se puede evaporar el líquido libre de fosfato hasta su secado y descomponer de este modo los compuestos orgánicos. Puede también precipitarse conforme al invento, con peróxido de hidrógeno después de débil acidificación de la solución libre de fosfato por lo que son precipitados los peróxidos del hafnio y del zirconio o también puede precipitarse después de débil acidificación con ácido crómico o ácido de ferrocianuro hidrico oxalato de amonio. Finalmente es posible precipitar los óxidos del hafnio y del zirconio sin previa separación del fosfato, por ejemplo de la manera en que se acidifica con precaución hasta que la reacción con relación a fenolftaleína resulta precisamente todavía alcalina.

De una solución de fosfatos de hafnio y de zirconio en glicerina con alcalis pueden precipitarse compuestos de hafnio y de zirconio libres de fosfato con ayuda de alcohol.

Los compuestos complejos que son formado en un medio alcalino con peróxido de hidrógeno pueden ser descompuestos por simple calentamiento de la solución; con ello quedan precipitados los óxidos del hafnio y del zirconio.

N O T A
- - - - -

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la transformación de fosfatos de haf-



nio y de zirconio en otros compuestos de hafnio y de zirconio, caracterizado porque por la adición al fosfato del hafnio y (o) al zirconio en un medio de peróxido de hidrógeno o de uno o varios compuestos orgánicos en los que por lo, menos en un átomo de carbono está unido un grupo de alcohol y en un átomo de carbono situado al lado de aquel un grupo de alcohol o de carboxilo, son obtenidos compuestos complejos de hafnio y (o) de zirconio.

2^a.- Procedimiento según la conclusión 1, caracterizado porque los compuestos complejos de hafnio y (o) de zirconio son transformados en óxidos del hafnio y (o) del zirconio.

3^a.- Procedimiento según la conclusión 2, caracterizado porque antes de la precipitación de los óxidos de la solución es precipitado el ácido fosfórico como fosfato insoluble.

4^a.- Procedimiento según la conclusión 3, caracterizado porque el ácido fosfórico es precipitado con cloruro de bario.

5^a.- Procedimiento según las conclusiones 3 o 4 caracterizado porque en la solución libre de fosfato es separado por oxidación la materia orgánica, siendo después precipitado con una base los óxidos del hafnio y (o) del zirconio.

6^a.- Procedimiento según la conclusión 4, caracterizado porque los peróxidos del hafnio y (o) del zirconio son precipitados mediante peróxido de hidrógeno.

7^a.- Procedimiento para la transformación de fosfatos de hafnio y de zirconio.- Según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Consta esta memoria de cinco páginas foliadas y escritas por una sola cara.

Madrid a 23 de Julio de 1925.

Leocadio López y López-

P.P.=