



URZĄD
PATENTOWY
PRL

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

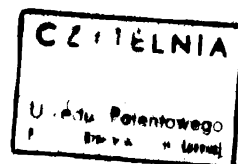
Zgłoszono: 86 08 21 (P. 261113)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 87 06 29

Opis patentowy opublikowano: 89 06 30

Int. Cl.⁴ C01F 17/00
C01B 25/37
C09K 11/81



Twórcy wynalazku: Jolanta Kropiwnicka, Teresa Znamierowska

Uprawniony z patentu tymczasowego: Akademia Ekonomiczna
im. Oskara Langego,
Wrocław (Polska)

Sposób otrzymywania krystalicznego orto-fosforanu lantanu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego orto-fosforanu lantanu stanowiącego składnik substancji luminescencyjnych.

Znane są metody otrzymywania orto-fosforanu lantanu na przykład z J. Appl. Cryst. 1976, 9, 413 Buysr, Giesbrecht, Audrieth, polegające na przeprowadzeniu procesu reakcji sześciowodnego chlorku lantanu z Na_2HPO_4 w środowisku wodnym. Roztwór zawiera 50% nadmiar fosforanów. Sześciowodny chlorek lantanu otrzymuje się przez rozpuszczenie 1 g tlenku lantanu w 10 cm^3 3N HCl i dopełnienie roztworu do 100 cm^3 . Z mieszaniny sześciowodnego chlorku lantanu i Na_2HPO_4 wytrąca się orto-fosforan. Produkt suszono w temperaturze 1173 K w ciągu 1 godz.

Wadą metod mokrych jest uzyskiwanie drobnokrystalicznych osadów zanieczyszczonych solami sodowymi. W celu oczyszczania produktu prowadzi się jego rekrytalizację w stopionych solach z użyciem pirofosforanu ołowiu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że tlenkowe połączenie lantanu o wzorze NaLaO_2 , uzyskane w rezultacie ogrzewania równomolowej mieszaniny Na_2CO_3 i La_2O_3 w temperaturze około 573 K w czasie 1 godziny, poddaje się reakcji z fosforanem dwuwodoroamonowym albo do równomolowej mieszaniny Na_2CO_3 i La_2O_3 wprowadza się bezpośrednio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, a reakcję pomiędzy NaLaO_2 i fosforanem dwuwodoroamonowym użytymi w stosunku molowym 1:1 prowadzi się w temperaturze od 453 do 493 K w ciągu maksymalnie 1 godziny i następnie całość miesza się. Przemieszczenie mieszaniny w fazie dogrzewania ma istotne znaczenie dla otrzymania lepszej wydajności produktu. Z kolei podwyższa się temperaturę do poziomu maksymalnie 573 K i prowadzi się proces ogrzewania przez około 2 godziny, po czym monokrystaliczny orto-fosforan lantanu chłodzi się i przemycza wodą.

W wyniku przeprowadzenia proponowanego sposobu uzyskuje się monokrystaliczny produkt o wysokiej czystości. Unika się również prowadzenia procesu w środowisku wodnym.

Przykład I. 2 g NaLaO_2 utarto w tyglu platynowym z 1,2 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, co odpowiadało stosunkowi molowemu 1:1. NaLaO_2 otrzymano ogrzewając 106 g Ba_2CO_3 z 326 g La_2O_3 w temperaturze 573 K w ciągu 0,5 godz. Stosunek molowy Na_2CO_3 do La_2O_3 wynosił 1:1. Reakcję pomiędzy NaLaO_2 i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ prowadzono w temperaturze 453 K w czasie 45 minut w piecu kontalowym. Całość po wyjęciu z pieca rozcierano, a następnie ponownie umieszczono w piecu w

którym podwyższano temperaturę do 573 K z szybkością 10 K/godz. i ogrzewano przez okres 1,5 godziny. Po wyjęciu z pieca produkt chłodzono i przemywano 5-krotnie wodą. Uzyskano kryształy o wielkości 0,05 mm w postaci igiełek.

Analiza rentgenograficzna i spektroskopowa IR nie wykazały zawartości innych fosforanów.

Przykład II. W tyglu platynowym utarto 1,06 g Na_2CO_3 oraz 3,25 g La_2O_3 i 2,30 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, a następnie mieszaninę ogrzewano w temperaturze 493 K w czasie 50 minut, po czym dogrzewano całość do temperatury 573 K z szybkością 10 K/godz. i prowadzono proces ogrzewania w tej temperaturze w ciągu 2 godzin. Uzyskano monokrystaliczny orto-fosforan, wolny od zanieczyszczeń.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania krystalicznego orto-fosforanu lantanu, polegający na reakcji związków lantanu z fosforanami w podwyższonej temperaturze, **znamienny tym**, że tlenkowe połączenie lantanu o wzorze NaLaO_2 , uzyskane w rezultacie ogrzewania równomolowej mieszaniny Na_2CO_3 i La_2O_3 w temperaturze około 573 K w czasie 1 godziny, poddaje się reakcji z fosforanem dwuwodoroamonowym albo do równomolowej mieszaniny Na_2CO_3 i La_2O_3 wprowadza się bezpośrednio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i reakcję pomiędzy NaLaO_2 i fosforanem dwuwodoroamonowym, użytymi w stosunku molowym 1 : 1, prowadzi się w temperaturze od 453 do 493 K w ciągu maksymalnie 1 godziny, następnie całość miesza się, po czym temperaturę podwyższa się do poziomu maksymalnie 573 K i proces ogrzewania prowadzi się przez okres 2 godzin, a otrzymany monokrystaliczny orto-fosforan lantanu chłodzi się i przemywa wodą.