



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265748

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 12 07 88

(21) PV 4998-88.L

(40) Zveřejněno 10 02 89

(45) Vydáno 13 04 90

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE, BENEŠ LUDVÍK ing. CSc.,
HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnatohořečnaté a způsob jejich výroby

(57) Řešení se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnatohořečnatých vzorce $C-Co_2-xMg_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Připraví se krystalizací v suché atmosféře z taveniny o teplotě nad 1 060 °C, obsahující kationty kobaltnaté a hořečnaté ve vzájemném molárním poměru Co/Mg odpovídající vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídající poměru $P_2O_5/(Co + Mg)$ rovným 0,96 až 1,1 při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklotetrafosforečnanů kobaltnato-
hořečnatých vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do
hodnot blízkých se dvěma.

Ze sloučenin typu kondenzovaných fosforečnanů s jedním kationtem dvojmocného kovu a
s molárním poměrem oxidu fosforečného (P_2O_5) k příslušnému kovu rovným jedné, jsou známy
většinou jednak cyklotetrafosforečnany (vzorce $\text{Me}_2^{II}\text{P}_4\text{O}_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečna-
ny (vzorce $\text{Me}_{n/2}^{II}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$). Tak tomu je také v případě kobaltnatých kondenzovaných fosforečna-
nů, kdy existuje jak cyklotetrafosforečnan dikobaltnatý ($c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak vyšší lineární
fosforečnany kobaltnaté ($\text{Co}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$) i v případě hořečnatých sloučenin, kdy existují
vyšší lineární fosforečnany ($\text{Mg}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými
anionty ($c\text{-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklotetrafosforečnany, obsahující
hořečnaté kationty vedle jiných kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly dosud známy
a pokud byla uvažována existence kondenzovaných fosforečnanů s dvojicemi těchto kationtů,
pak pouze jako vyšší lineární fosforečnany. Tyto vyšší lineární fosforečnany dvojmocných
kovů, ať už s jedním kationtem či podvojně s více kationty, však mají některé vlastnosti,
které jsou z hlediska jejich použití méně vhodné. Jsou to totiž látky amorfního, nekystalické-
ho, sklovitého charakteru, které jsou křehké. Jsou také poměrně snadno rozpustné a některé
mají dokonce sklony k navlhávání. Jejich termická stabilita je omezena teplotami rekrystaliza-
ce (500 až 800 °C). Na základě existence jednoduchých vyšších lineárních fosforečnanů
(s jedním kationtem) a jednoduchých cyklotetrafosforečnanů s odpovídajícím kationtem a přede-
vším pak ze srovnání jejich vlastností, lze očekávat, že podvojně sloučeniny typu cyklo-
tetrafosforečnanů, kdy jeden z kationtů je hořčík, budou mít vlastnosti zcela jiné. Lze
předpokládat, že budou daleko vhodnější než vyšší lineární fosforečnany pro všechna dosud
uvažovaná použití kondenzovaných fosforečnanů.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnato-
hořečnaté jako nové sloučeniny vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých
se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Spodní i horní hranice pro x vyplývá z toho,
že hodnoty nula až dvě nelze použít, protože by se již nejednalo o produkt podvojný, ale
o čistý, jednoduchý cyklotetrafosforečnan dikobaltnatý $c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, resp. o jednoduchý
cyklotetrafosforečnan dihořečnatý $c\text{-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnato-
hořečnaté jsou modrofialové látky (podle obsahu Co), hustoty se pohybují podle poměru Co/Mg
v rozmezí 2,87 až 3,40 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostoro-
vou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Co/Mg pohybují v rozmezích 1,174 9
až 1,179 9 nm pro a , 0,827 8 až 0,830 4 nm pro b , 0,988 7 až 0,990 5 nm pro c , 118,70° až
118,92° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,843 3 až 0,849 7 nm³.
Podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnatohořečnaté jsou chemicky a termicky velmi stabilní
látky. Jsou nerozpustné ve vodě, organických rozpouštědlech a ve zředěných minerálních kyseli-
nách, jen pozvolna se rozpouštějí v roztocích louhů. Tají až při vysokých teplotách podle
poměru Co/Mg v rozmezí 1 060 až 1 160 °C, přičemž skupenská tepla tání se pohybují v rozmezí
130 až 305 J/g. Ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu tají kongruentně, v atmosféře obsahu-
jící alespoň stopy vodní páry tají nekongruentně.

Podstata vynálezu dále spočívá v tom, že podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnato-
hořečnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 1 060 °C, s výhodou nad
1 160 °C, obsahující kationty kobaltnaté a hořečnaté v molárním poměru Co/Mg odpovídajícím
vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu
poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co} + \text{Mg})$ rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela
suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než 5 °C/min za vzniku produktu
v podobě mikrokrystallů. Teplotu taveniny je třeba volit nad teplotou tání resp. tuhnutí
produktů, které se pohybuje podle poměru Co/Mg v rozmezí 1 060 až 1 160 °C. Vzájemný poměr
kobaltnatých a hořečnatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah
v produktu, přičemž množství hořečnatých kationtů se může pohybovat v rozmezí od hodnot
blízkých se nule až do hodnoty blízké se dvěma. Obsah fosforečnanových aniontů v tavenině
musí odpovídat molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co} + \text{Mg})$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen

málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $c\text{-Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, jinak by vznikaly vedlejší produkty v podobě jiných typů kondenzovaných fosforečnanů a podíl hlavního produktu by se výrazně snižoval. Krystalizaci produktu tuhnutím z chladnoucí taveniny je třeba vést ve zcela suché atmosféře (nebo ve vakuu), neboť přítomnost i jen stopových množství vodní páry by opět vedla ke vzniku kondenzovaných fosforečnanů s jinými anionty a nikoliv s anionty cyklotetrafosforečnanovými. Přitom je výhodné vést chlazení taveniny rychlostí menší než $5^\circ\text{C}/\text{min}$, neboť tak se možnost vzniku jiných nežádoucích kondenzačních produktů snižuje. Produkty lze případně podle vynálezu ještě vyčistit loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, neboť podvojně cyklotetrafosforečnany touto loužením odolávají, přičemž ostatní případně vzniklé produkty přejdou do roztoku. Výhodná koncentrace kyselin pro loužení je 0,05 až 10 hmotnostních %, kdy odloužení vedlejších produktů je dostatečně účinné a přitom nebezpečí atakování hlavního produktu je zanedbatelné.

Výhody vynálezu spočívají v tom, že uvádí existenci nových sloučenin, které dosud nebyly známy. Tyto sloučeniny kumulují výhodné vlastnosti fyzikálněchemické i aplikační, které mají jednoduché cyklotetrafosforečnany dvojmocných kovů.

P ř í k l a d 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 84 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při $1\ 200^\circ\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 184 g mikrokystalického produktu, který obsahuje 99,2 hmot. % podvojeného cyklotetrafosforečnanu kobaltnatohořečnatého vzorce $\text{CoMgP}_4\text{O}_{12}$. Modrofialové mikrokrytality jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C\ 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,177\ 6\ \text{nm}$, $b = 0,828\ 5\ \text{nm}$, $c = 0,990\ 0\ \text{nm}$, $\beta = 118,84^\circ$ a objem elementární buňky $0,846\ 1\ \text{nm}^3$. Jejich hustota je $3,15\ \text{g}/\text{cm}^3$, teplota tání $1\ 090^\circ\text{C}$ a skupenské teplo tání $160\ \text{J}/\text{g}$.

P ř í k l a d 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 42 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při $1\ 120^\circ\text{C}$ byla chlazena ve vakuu rychlostí $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 192 g mikrokystalického produktu, který obsahuje 99,4 hmot. % podvojně cyklotetrafosforečnanu kobaltnatohořečnatého vzorce $c\text{-Co}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Modrofialové mikrokrytality jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C\ 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,178\ 9\ \text{nm}$, $b = 0,829\ 4\ \text{nm}$, $c = 0,989\ 6\ \text{nm}$, $\beta = 118,77^\circ$ a objem elementární buňky $0,848\ 2\ \text{nm}^3$. Jejich hustota je $3,26\ \text{g}/\text{cm}^3$, teplota tání $1\ 073^\circ\text{C}$ a skupenské teplo tání $137\ \text{J}/\text{g}$.

P ř í k l a d 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 126 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při $1\ 250^\circ\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 176 g mikrokystalického produktu, který obsahuje 99,0 hmot. % podvojně cyklotetrafosforečnanu kobaltnatohořečnatého vzorce $c\text{-Co}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Modrofialové mikrokrytality jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C\ 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,176\ 9\ \text{nm}$, $b = 0,828\ 9\ \text{nm}$, $c = 0,989\ 7\ \text{nm}$, $\beta = 118,91^\circ$ a objem elementární buňky je $0,845\ 3\ \text{nm}^3$. Jejich hustota je $3,00\ \text{g}/\text{cm}^3$, teplota tání 116°C a skupenské teplo tání $204\ \text{J}/\text{g}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnatohořečnaté vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma.

2. Způsob přípravy podvojných cyklotetrafosforečnanů vyznačený tím, že taveme o teplotě nad $1\,060\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou nad $1\,160\text{ }^{\circ}\text{C}$, obsahující kationty kobaltnaté a hořečnaté v molárním poměru Co/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co} + \text{Mg})$ rovným $0,97$ až $1,1$, s výhodou rovným 1 až $1,005$, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší než $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, za vzniku podvojných cyklotetrafosforečnanů kobaltnatohořečnatých mikrokrytalického charakteru a produkty se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace $0,05$ až 10% .