



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257745

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/38

(22) Přihlášeno 14 01 87

(21) PV 244-87.L

(40) Zveřejněno 15 10 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) **Způsob termogravimetrického stanovení středního stupně kondenzace
vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů $Me_{n/2}^{II}H_2P_nO_{3n+1}$**

Metoda využívá termické rekrystalizace vyšších lineárních fosforečnanů za vzniku cyklo-tetrafosforečnanů a uvolňování chemicky vázané vody, jejíž hmotnost se stanovuje. Z ní lze na základě stechiometrie vypočíst střední stupeň kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů. Při stanovení je výhodné pracovat při teplotách co nejbližších teplotě rekrystalizace. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové chemii a technologii, při hodnocení kvality fosforečnanových pigmentů či kvality dlouhodobých mikroprvkových hnojiv na základě vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů.

Vynález se týká termogravimetrického stanovení středního stupně kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů obecného vzorce $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Vyšší lineární fosforečnany dvojmocných kovů vyjádřené obecným vzorcem $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ jsou sklovité amorfni produkty. Mají anionty uspořádány do dlouhých řetězců, do kterých jsou vazbami P-O-P spojeny jednotlivé tetraedry (PO_4). Předpokládá se, že řetězce mohou obsahovat těchto spojených tetraedrů od několika desítek až do 10^6 . Jejich počet pak vyjadřuje délku řetězce a stupeň kondenzace, která odpovídá indexu n ve vzorci $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$.

Určení délky řetězce - kondenzačního stupně, alespoň přibližně, není zatím prakticky možné. Metody s jejich využitím k tomuto účelu byly doposud činěny pokusy, nepřinesly uspokojivé výsledky. Obecně nejrozšířenější metodou ke kvalitativnímu a někdy i kvantitativnímu hodnocení kondenzovaných fosforečnanů je chromatografie. Ta je však pro daný účel nevhodná, neboť nutně vyžaduje převedení vzorků do roztoku. Při rozpouštění však velze zabránit hydrolytickému štěpení dlouhých fosforečnanových řetězců a jejich rozpadu zpravidla na anionty typu hydrogen-oligo-fosforečnanů, které mají řetězce kratší než 10 členné. I kdyby se však podařilo zabránit při rozpouštění vyšších lineárních fosforečnanů jejich hydrolytickému štěpení (což není možné), neexistují zatím chromatografická činidla, která by dovolovala rozdělení aniontů (a tím i určení jejich délky) s řetězci více než desetičlennými.

Podobně je tomu v případě metod nukleární magnetické rezonance (NMR), které zatím ve většině případů vyžadují převedení vzorku do roztoku. Nedestruktivní analytické metody, jako je rentgenová difrakční analýza, IČ-spektroskopie, Ramanova spektroskopie nebo luminiscenční spektroskopie, rovněž nelze k danému účelu využít. Rentgenová difrakční analýza vůbec nepřichází v úvahu, neboť vyšší lineární kondenzované fosforečnany dvojmocných kovů jsou amorfni látky, nekystalického charakteru a při této analýze proto neposkytují žádné difrakční čáry nutné k jejich vyhodnocení. IČ-spektroskopií a Ramanovou spektroskopií je sice možné kvalitativně obecně rozlišit vyšší lineární fosforečnany vedle jiných typů kondenzovaných fosforečnanů, ale jejich absorpční pásy nejsou tak charakteristické, aby jich bylo možné využít ke stanovení délky řetězce.

Bylo také navrhováno a ověřováno využití luminiscenčních metod ke stanovení délky řetězce - kondenzačního stupně - vyšších lineárních fosforečnanů. Tato stanovení však vyžadují velká množství kalibračních měření, navíc s látkami, které by měly přesně charakterizovanou délku řetězce; to je však na základě toho co bylo výše uvedeno prakticky nemožné. Navíc podle zkušeností autora tohoto vynálezu se na luminiscenčních vlastnostech kondenzovaných fosforečnanů výrazně podílejí i jejich kovové kationty, což by přesnost měření ještě více znehodnocovalo.

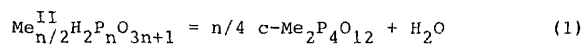
Uvedené nedostatky odstraňuje vynález termogravimetrického stanovení středního stupně kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ vyznačující se tím, že vzorek vyšších lineárních fosforečnanů se, s výhodou po rozemletí, předkalcinuje při teplotě vyšší než 200°C , ale nižší než je teplota jeho rekrystalizace, s výhodou při teplotě co nejbližší nižší než je teplota rekrystalizace, stanoví se jeho hmotnost (m_1) a po té se vzorek termicky rekrystaluje za přechodu na cyklo-tetrafosforečnan, kalcinací na teplotu vyšší než je teplota jeho rekrystalizace, ale nižší než je teplota jeho tání, s výhodou na teplotu co nejbližší vyšší než je teplota rekrystalizace a opět se stanoví jeho hmotnost (m_2). Rozdíl dvou stanovených hmotností ($m = m_1 - m_2$) odpovídá v podobě koncových skupin řetězců původního vyššího lineárního fosforečnanu dvojmocného kovu $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ a lze z ní proto vypočítat hodnotu n jako střední stupeň kondenzace podle vzorce $n = 72 m_1 / M_{\text{c-Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}}$ je molekulová hmotnost sloučeniny vzniklé rekrystalizací výchozích vyšších lineárních fosforečnanů, což je cyklo-tetrafosforečnan příslušného dvojmocného kovu.

Důkladné vysušení vzorku je nutné z toho důvodu, že úbytek vody ve formě vlhkosti až při vlastní kalcinaci k rekrystalizaci, by vnášel do stanovení chybu. Některé vyšší lineární fosforečnany jsou navíc hygroscopické, takže při jejich dlouhém přechovávání v nor-

máliní vlhké atmosféře, zejména jsou-li v práškovém stavu, může být podíl takto přítomné vody značný. Proto je také účinné sušit vzorek předkalcinováním při teplotě alespoň nad 200 °C, přičemž čím je teplota bližší teplotě rekrystalizace, tím je sušení samozřejmě účinnější.

Přitom je také výhodné, aby vzorek byl předem rozemlet, neboť pak se sušení (i vlastní rekrystalizace) usnadňuje. Vysušený vzorek se nechá zchladnout v exkátoru (neboť by jinak při chladnutí mohl opět přijímat vlhkost) a stanoví se jeho hmotnost (m_1). Poté se vzorek podrobí termické rekrystalizaci, při které se uvolňuje voda vázaná v podobě koncových hydroxy skupin řetězců vyšších lineárních fosforečnanů. Na základě určení množství této vody, resp. počtu molekul vody takto vázané, lze pak určit střední stupeň kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů.

Využívá se toho, že tyto fosforečnany jsou schopny přecházet, většinou kvantitativně, termickou rekrystalizací na cyklo-tetrafosforečnany, podle rovnice:



Rekrystalizace je exotermním dějem a probíhá pro vyšší lineární fosforečnany jednotlivých dvojmocných kovů při teplotách v rozmezí 400 až 700 °C. Výhodné pro stanovení je k rekrystalizaci použít teploty co nejbližší vyšší než je vlastní teplota rekrystalizace, neboť při dalším zvyšování teploty by mohlo v některých případech dojít k ovlivnění výsledku tím, že by se do plynné fáze uvolňovala i část fosforečné složky. Teploty vyšší než je teplota tání vzorku (což odpovídá teplotě tání cyklo-tetrafosforečnanu příslušného dvojmocného kovu) však nelze použít vůbec, neboť při tání vzorku dochází k vázání molekul vody z atmosféry, čímž se opět hmotnost vzorku mění.

Po rekrystalizaci se opět stanoví hmotnost vzorku zchladlého v exikátoru (m_2) a vypočte se střední stupeň kondenzace výchozích vyšších lineárních fosforečnanů. Vzorec pro jeho výpočet je sestaven na základě chemické rovnice (1) vyjadřující proces rekrystalizace.

Ke stanovení potřebných hodnot - m_1 , m_2 , resp. Δm lze s úspěchem využít také termo-analytické metody - termogravimetrie za speciálních podmínek. K docílení dostatečné přesnosti je potřeba pracovat s poměrně velkými navážkami vzorku (alespoň 3 g), což není u komerčních přístrojů na termickou analýzu běžné a přitom použít maximální citlivost TG. Dále je při termické analýze nutné předem vytypovat vhodné rychlosti ohřevu, aby hodnota m_1 (vyjadřující hmotnost vzorku těsně před rekrystalizací) a hodnota m_2 (hmotnost vzorku těsně po rekrystalizaci) mohly být odečteny v okamžicích, kdy jsou hmotnosti vzorku ustáleny.

Podstata vynálezu dále spočívá v tom, že v případě kdy rekrystalizace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů, za vzniku cyklo-tetrafosforečnanů, neprobíhá zcela kvantitativně, podrobí se konečný rekrystalovaný produkt, s výhodou po opětném rozemletí, loužení 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou po dobu alespoň 1 h. Poté se promyje destilovanou vodou, kvantitativně se oddělí (filtrací, sedimentací) usuší a stanoví se jeho hmotnost (m_3). Z poměru hodnot m_3/m_1 se zjistí stupeň rekrystalizace vyšších lineárních fosforečnanů na cyklo-tetrafosforečnan, kterým se pro upřesnění celého stanovení, násobí hodnota n .

Výsledek pak udává skutečný střední stupeň kondenzace výchozích vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů. Tohoto upřesnění je třeba použít např. při stanovení středního stupně kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých, u kterých termická rekrystalizace neprobíhá zcela kvantitativně. Část původního vzorku totiž zůstane ve formě vyšších lineárních fosforečnanů a jen část rekrystaluje za vzniku cyklo-tetrafosforečnanu dizinečnatého. Tento podíl je třeba stanovit (a upřesnit jím hodnotu n), neboť jen k němu se vztahuje Δm stanovené podle bodu 1 předmětu vynálezu.

Výhody způsobu podle vynálezu spočívají v přesnosti, jednoduchosti a nenáročnosti metody.

Pomocí ní lze stanovit střední stupeň kondenzace - délku řetězce - vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů, což dosud nebylo prakticky možné. Metoda nevyžaduje speciální přístrojovou techniku ani školenou obsluhu.

V dalším jsou uvedeny příklady použití metody ke stanovení středního stupně kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů.

P ř í k l a d 1

Vyšší lineární fosforečnany kobaltnaté obecného vzorce $\text{Co}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ byly jako sklovitá amorfní látka rozemlety a sušeny 1 h při 430 °C. Po zchlazení v exikátoru bylo odváženo přesně 100 g usušeného vzorku, který byl poté v platinové misce kalcinován 1 h při 620 °C. Po zchlazení v exikátoru byla stanovena jeho hmotnost 99,908 1 g. Z hodnoty $\Delta m = 0,0919$ g byl vypočten střední kondenzační stupeň pro výchozí vyšší lineární fosforečnany kobaltnaté rovný 180,6.

P ř í k l a d 2

Vyšší lineární fosforečnany manganaté obecného vzorce $\text{Mn}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ byly jako sklovitá amorfní látka rozemlety a sušeny 1 h při 410 °C. Po zchlazení v exikátoru bylo odváženo přesně 200 g usušeného vzorku, který byl poté v platinové misce kalcinován 1 h při 600 °C. Po jeho zchlazení v exikátoru byla stanovena jeho hmotnost 199,875 8 g. Z hodnoty $\Delta m = 0,1242$ g byl vypočten střední kondenzační stupeň pro výchozí vyšší lineární fosforečnany manganaté rovný 272,3.

P ř í k l a d 3

Vyšší lineární fosforečnany zinečnaté obecného vzorce $\text{Zn}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ byly jako sklovitá amorfní látka rozemlety. Navážka okolo 3 g byla přenesena do platinového analytického kelímku a podrobena termické analýze na přístroji Derivatograph Q-1 500 (systém J. Paulik, F. Paulik, L. Erdey). Rychlost ohřevu byla zvolena 5 °C/min, citlivost TG 20 mg. Po zaznamenání exotermního děje rekrystalizace (s maximem při teplotě 262 °C) na DTA křivce byla termická analýza ukončena. Na křivce TG bylo odečteno, že vzorek měl těsně před rekrystalizací hmotnost 3,007 3 g a po proběhnutí rekrystalizace jeho hmotnost poklesla o 0,002 1 g.

Z těchto stanovených hodnot byl vypočten střední stupeň kondenzace rovný 230,8. Jelikož rekrystalizace neproběhla kvantitativně, byl vzorek po termické analýze rozemlet a navážka přesně 2 g byla podrobena loužení 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou (250 ml) po dobu 2 h. Po loužení byla tuhá fáze oddělena filtrací na předem zvážené skleněné fritě (S 3), promyta a usušena při 150 °C. Poté byla stanovena hmotnost tuhé fáze 1,754 2 g. Po vydělení této konečné hmotnosti navážkou k loužení byl získán faktor 0,877 1, kterým byla násobena hodnota středního kondenzačního stupně stanovená pomocí termické analýzy. Byl tak získán střední stupeň kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých, který činil 202,4.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob termogravimetrického stanovení středního stupně kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ vyznačující se tím, že vzorek vyšších lineárních fosforečnanů se, s výhodou po rozemletí, předkalcinuje při teplotě vyšší než 200 °C, ale nižší než je teplota jeho rekrystalizace, s výhodou při teplotě co nejbližší nižší než je teplota rekrystalizace, stanoví se jeho hmotnost m_1 a poté se vzorek termicky rekrystaluje za přechodu na cyklo-tetrafosforečnan kalcinací na teplotu vyšší než je teplota jeho rekrystalizace, ale nižší než je teplota jeho tání, s výhodou na teplotu co nejbližší vyšší než je teplota jeho rekrystalizace, opět se stanoví jeho hmotnost m_2 , přičemž rozdíl dvou stanovených hmotností $\Delta m = m_1 - m_2$ odpovídá vodě vázané v podobě koncových hydroxylových skupin-řetěz-

ců původního vyššího lineárního fosforečnanu dvojmocného kovu $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ a vypočítá se hodnota n jako střední stupeň kondenzace podle vzorce

$$n = 72 \cdot m_1 / 4 m \cdot M_{\text{c-Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}}, \text{ kde } M_{\text{c-Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}}$$

je molekulová hmotnost sloučeniny vzniklé rekrytalizací tj. cyklo-tetrafosforečnanu příslušného dvojmocného kovu.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že v případě, kdy rekrytalizace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů za vzniku cyklo-tetrafosforečnanů neprobíhá kvantitativně, podrobí se konečný rekrytalovaný produkt, s výhodou po rozemletí, loužení 0,1 M kyselinou chlorovodíkovou po dobu alespoň 1 h, poté se promyje destilovanou vodou, kvantitativně se oddělí, usuší a stanoví se jeho hmotnost m_3 , přičemž vztah m_3/m_1 udává stupeň rekrytalizace výchozích vyšších lineárních fosforečnanů na cyklo-tetrafosforečnan a proto se jím pro upřesnění stanovení násobí hodnota n .