



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257545

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 29 12 86

(21) PV 10 093-86.P

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) **Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganatovápenaté a způsob jejich výroby**

Nové podvojně cyklotetrafosforečnany manganato-vápenaté mají vzorec $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnoty jedna. Připraví se krystalizací v suché atmosféře z taveniny o teplotě nad 850 °C, obsahující kationty manganaté a vápenaté ve vzájemném molárním poměru Mn/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ca})$ rovným 0,98 až 1,05, při jejím tuhnutí. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové technologii a vzhledem k možnému použití produktu také v pigmentářském průmyslu při přípravách antikorozních nátěrových hmot a v agrochemii při přípravě mikroprvkových hnojiv.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklotetrafosforečnanů.

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 cyklo-tetrafosforečnany (vzorce $c-Me^{II}P_4O_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $Me_{n/2}^{II}H_2P_nO_{3n+1}$).

Tak tomu je také v případě manganatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý ($c-Mn_2P_4O_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany manganaté ($Mn_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$). V případě vápenatých sloučenin je však uváděna existence zejména vyšších lineárních fosforečnanů ($Ca_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$), zatímco produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($c-Ca_2P_4O_{12}$) je jako chemické individuum málo uváděn.

Proto nabývají na významu podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující vápenaté 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, nekystalického, sklovitého charakteru, které jsou křehké. Jsou také poměrně snadno rozpustné a některé mají dokonce sklony k navlhčování. Jejich termická stabilita je omezena teplotami rekrystalizace (400 až 700 °C).

Na základě existence jednoduchých vyšších lineárních fosforečnanů (s jedním kationtem) a jednoduchých cyklo-tetrafosforečnanů s odpovídajícím kationtem a především pak ze srovnání jejich vlastností, lze očekávat, že podvojně sloučeniny typu cyklo-tetrafosforečnanů, kdy jeden z kationtů je vápník, budou mít vlastnosti zcela jiné. Lze předpokládat, že budou daleko vhodnější než vyšší lineární fosforečnany pro všechna dosud uvažovaná použití kondenzovaných fosforečnanů - a to jako speciálních anorganických pigmentů (zejména pro antikoroziční účely) a také jako mikroprvkových hnojiv s dlouhodobou, regulovanou rozpustností, a tím i dlouhodobou účinností.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklotetrafosforečnany manganato-vápenaté jako nové sloučeniny vzorce $c-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty jedna. Spodní hranice pro x vyplývá z toho, že hodnoty nula nelze použít, protože by se již nejednalo o produkt podvojný, ale o čistý, jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý $c-Mn_2P_4O_{12}$. Horní hranice molárního obsahu vápníku - hodnoty jedna - lze dosáhnout, ale nelze ji překročit z toho důvodu, že podvojně produkty cyklo-tetrafosforečnanového typu s obsahem vápníku vyšším než odpovídá vzorci $c-MnCaP_4O_{12}$ již nelze připravit.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté jsou bílé látky, hustoty pohybující se podle poměru Mn/Ca v rozmezí 2,88 až 3,12 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Mn/Ca pohybují v rozmezích od 1,208 až 1,226 nm pro a , 0,853 až 0,864 nm pro b , 1,008 až 1,018 nm pro c , 118,5 až 119,5° pro úhel β a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,905 až 0,947 nm³.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté jsou chemicky a termicky velmi stabilní látky. Jsou nerozpustné ve vodě, organických rozpouštědlech a ve zředěných minerálních kyselinách; jen pozvolna se rozpouštějí v roztocích louhů. Tají až při vysokých teplotách podle poměru Mn/Ca v rozmezí 840 až 950 °C, přičemž skupenská tepla tání se pohybují v rozmezí 85,33 až 106,06 kJ/mol. Ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu tají kongruentně, v atmosféře obsahující alespoň stopy vodní páry tají nekongruentně.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklotetrafosforečnany manganato-vápenaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 850 °C, s výhodou nad 950 °C, obsahující kationty manganaté a vápenaté v molárním poměru Mn/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a

dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $P_2O_5/(Mn+Ca)$ rovným 0,98 až 1,05, 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 produktu v podobě mikrokrystallů. Teplotu taveniny je třeba volit nad teplotou tání, resp. tuhnutí produktů, která se pohybuje podle poměru Mn/Ca v rozmezí 843 až $950\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Vzájemný poměr manganatých a vápenatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství vápenatých kationtů se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnoty rovné obsahu manganatých kationtů; tato hodnota však nesmí být překročena, neboť jinak by vedle podvojných cyklo-tetrafosforečnanů vznikaly i vedlejší produkty v podobě kondenzovaných fosforečnanů vápenatých.

Obsah fosforečnanových aniontů v tavenině musí odpovídat molárnímu poměru $P_2O_5/(Mn+Ca)$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $C-Mn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$; 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 cyklo-tetrafosforečnanovými. Přitom je výhodné vést chlazení taveniny rychlostí menší než $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 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 cyklo-tetrafosforečnany touto loužením odolávají, přičemž ostatní případně vzniklé vedlejší produkty přejdou do roztoku. Výhodná koncentrace kyselin pro loužení je 0,05 až 5 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 fyzikálně-chemické i aplikační, které mají jednoduché cyklo-tetrafosforečnany dvojmocných prvků. Zvýrazňují se antikoroziní účinky, což má význam pro jejich pigmentářské použití do antikorozičních nátěrových hmot a ovlivňuje se dlouhodobá rozpustnost, což je zase důležité pro jejich agrochemické použití.

P ř í k l a d 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 93 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazená v suché atmosféře rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 193 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 98,5 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-vápenatého vzorce $C-MnCaP_4O_{12}$. Bílé mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,226\text{ nm}$, $b = 0,864\text{ nm}$, $c = 1,018\text{ nm}$, $\beta = 118,5\text{ }^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,947\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $2,88\text{ g/cm}^3$, teplota tání $907\text{ }^{\circ}\text{C}$ a skupenské teplo tání $85,33\text{ kJ/mol}$.

P ř í k l a d 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 46,5 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při $960\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazená ve vakuu rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 196,5 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 98,9 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-vápenatého vzorce $C-Mn_{1,5}Ca_{0,5}P_4O_{12}$. Bílé mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,218\text{ nm}$, $b = 0,860\text{ nm}$, $c = 1,013\text{ nm}$, $\beta = 119,1\text{ }^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,9275\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,0\text{ g/cm}^3$, teplota tání $857\text{ }^{\circ}\text{C}$ a skupenské teplo tání $97,03\text{ kJ/mol}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-vápenaté vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot vyšších než nula až do hodnoty jedna.

2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1 vyznačený tím, že tavenina o teplotě nad 850°C s výhodou nad 950°C , obsahující kationty manganaté a vápenaté v molárním poměru Mn/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ca})$ rovným 0,98 až 1,05, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chladnutím, s výhodou rychlostí menší než 5°C za vzniku podvojných cyklotetrafosforečnanů manganato-vápenatých mikrokrytalického charakteru, který se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 5 %.