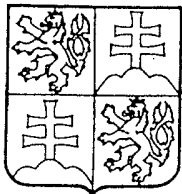


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚRAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

269 650

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/38

(21) PV 271-89.C

(22) Přihlášeno 16 01 89

(40) Zveřejněno 12 09 89

(45) Vydáno 05 02 91

(75) Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc.,
VELICH VRATISLAV ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK NAD BEČVOU

(54) Způsob stanovení středního stupně kondenzace lineárních kondenzovaných fosforečnanů

(57) Stanoví se celkové reakční teplo odpovídající rozpuštění, které probíhá tak, že dojde k úplnému hydrolytickému štěpení lineárních aniontů na jednoduché fosforečnanové anionty. Kalibračním stanovením se určí reakční teplo odpovídající štěpení jedné P-O-P vazby v aniontu lineárního fosforečnanu a případné tepelné zabarvení způsobené vlivem kationtů. Ze vzájemného vztahu celkového tepla a tepla kalibračních se vypočte střední stupeň kondenzace lineárních fosforečnanů.

Vynález se týká způsobu stanovení středního stupně kondenzace lineárních kondenzovaných fosforečnanů.

Lineární kondenzované fosforečnanů mají anionty uspořádány do řetězců, ve kterých jsou vazbami P-O-P spojeny jednotlivé tetraedry (PO_4). Předpokládá se, že řetězce mohou obsahovat těchto spojených tetraedrů až do počtu několika milionů. Jejich počet pak vyjadřuje délku řetězce a stupeň kondenzace, která odpovídá indexu n ve vzorci aniontu lineárního fosforečnanu $(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{n-}$. Určení délky řetězce - kondenzačního stupně - je velmi obtížné a u řetězců delších ($n > 10$) to není zatím prakticky možné. Metody, s jejichž 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 nelze zabránit hydrolytickému štěpení dlouhých fosforečnanových řetězců a jejich rozpadu zpravidla na anionty typu hydrogen-oligo-fosforečnanů, které mají řetězce kratší než 10-ti členné. I kdyby se podařilo zabránit při rozpouštění lineárních fosforečnanů jejich hydrolytickému štěpení, neexistují zatím chromatografická činidla, která by dovozovala rozdělení aniontů (a tím i určení jejich délky) s řetězcí více než desetičlennými. Podobně je tomu v případě metod nukleární magnetické rezonance (NMR), která zatím ve většině případů vyžaduje převedení vzorku do roztoku. Byly rovněž činěny pokusy s využitím titračních metod, založených na rozdílné aciditě aniontů lineárních fosforečnanů po jejich převedení do roztoku. Tyto metody však lze využít pro stanovení střední délky řetězce jen u krátkých lineárních kondenzovaných fosforečnanů ($n \leq 10$); navíc pro ně platí nevýhody plynoucí z nutnosti převést analyzovaný vzorek do roztoku, které byly již uvedeny u chromatografických a NMR metod. Nedestruktivní analytické metody, jako je rentgenová difrakční analýza, IČ-spektroskopie, Ramanova spektroskopie nebo luminescenční spektroskopie, rovněž nelze k danému účelu využít. Rentgenová difrakční analýza vůbec nepřichází v úvahu, neboť vyšší lineární kondenzované fosforečnany dvojmocných kovů jsou amorfni látky nekryštalického charakteru, 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 je bylo možné využít ke stanovení délky řetězce. Bylo také navrhováno a ověřováno využití luminescenčních 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 se na luminescenčních vlastnostech kondenzovaných fosforečnanů výrazně podílejí i jejich kationty, což by přesnost měření ještě více znehodnocovalo. Autorem tohoto vynálezu již byla navržena termogravimetrická metoda stanovení středního stupně kondenzace vyšších lineárních fosforečnanů dvojmocných kovů (čs. autorské osvědčení č. 257 745). Ta představuje metodu rychlou, ale s nižší přesností a vhodnou pouze pro vyšší sklovité lineární fosforečnany s dvojmocnými kationty.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob stanovení středního stupně kondenzace lineárních kondenzovaných fosforečnanů podle vynálezu, vyznačující se tím, že u vzorku lineárních fosforečnanů, s výhodou po jeho rozebrání a usušení při teplotě 100 až 130 °C, se stanoví reakční teplo odpovídající jeho rozpuštění, které proběhne tak, že dojde k úplnému hydrolytickému štěpení ve vzorku obsažených aniontů $(\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1})^{n-}$ na jednoduché fosforečnanové anionty H_2PO_4^- , přičemž stanovené reakční teplo je součtem jednotlivých dílčích tepel odpovídajících štěpení počtu n vazeb P-O-P v řetězci aniontu lineárního fosforečnanu, když hodnoty těchto dílčích tepel jsou výrazné a pro vazby P-O-P uvnitř řetězce prakticky rovnocenné a případná malá rozdílnost hodnot dílčích tepel pro štěpení vazeb P-O-P na koncích řetězce aniontu a případný

vliv teplotního zabarvení reakce kationtů lineárního fosforečnanu s rozpouštěcím médiem se odstraní kalibračním stanovením, provedeným za těchto podmínek, reakčního tepla rozpouštění lineárních fosforečnanů a týmž kationtem, avšak s krátkou délkou řetězce (difosforečnanu, případně ještě katena-trifosforečnanu, katena-tetrafosforečnanu atd.) a anhydridu jednoduchého dihydrogenfosforečnanu (s aniontem H_2PO_4^- a s týmž kationtem; pomocí hodnoty reakčního tepla rozpouštění zkoumaného vzorku lineárních kondenzovaných fosforečnanů a s pomocí hodnot reakčních tepel rozpouštění fosforečnanů použitých ke kalibraci, se stanoví střední stupeň kondenzace lineárních kondenzovaných fosforečnanů. K převedení vzorku lineárních kondenzovaných fosforečnanů do roztoku pro stanovení reakčního tepla odpovídajícího jeho rozpuštění je třeba použít takového rozpouštědla, ve kterém dojde při jeho rozpuštění k úplnému hydrolytickému rozštěpení lineárního aniontu. Vhodné jsou např. zředěné minerální kyseliny, případně i zředěné roztoky alkalických hydroxidů. Vhodným zařízením ke stanovení reakčního tepla rozpouštění je izoperibolický reakční kalorimetr, nejlépe zdvojený, který pracuje na principu měření rozdílu teplot před rozpouštěním a po rozpuštění, s možností dávkování tuhé fáze; z rozdílu teplot se na základě kalibrace kalorimetru vypočte reakční teplo. Zdvojený kalorimetr vhodně kompenzuje tepelné efekty mechanické povahy, ke kterým může při stanovení docházet (vliv míchání, sorbce kapalně fáze na povrchu tuhé fáze, vypařování kapalně fáze atd.). Za stejných podmínek (s použitím stejného zařízení, rozpouštědla a jeho koncentrace atd.) se provede kalibrační stanovení reakčního tepla rozpouštění čistého difosforečnanu příslušného kationtu a čistého anhydridu dihydrogenfosforečnanu téhož kationtu, případně ještě čistého katena-trifosforečnanu, katena-tetrafosforečnanu atd. téhož kationtu. Porovnáním hodnot naměřených kalibračních stanovení se zjistí reakční teplo odpovídající hydrolytickému štěpení (rozpuštění) P-O-P vazby v řetězci; pomocí něho se pak z reakčního tepla zkoumaného vzorku lineárních fosforečnanů vypočte střední délka jejich řetězce.

Výhody způsobu podle vynálezu jsou následující:

Způsob umožňuje stanovení středního stupně kondenzace s délkou řetězce lineárních kondenzovaných fosforečnanů, což pro vyšší lineární fosforečnany nebylo s dostatečnou přesností zatím možné, je rychlý a z hlediska energie, materiálu a obsluhy je nenáročný a vhodný přístroj použitelný ke stanovení (izoperibolický zdvojený reakční kalorimetr) je možné sestavit z běžně dostupných materiálů a součástek.

Příklad 1

U zkoumaného vzorku sklovitých vyšších lineárních fosforečnanů sodných obecného vzorce $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ bylo pomocí izoperibolického kalorimetru stanoveno reakční teplo odpovídající úplnému rozpuštění v 1M HCl, jež činilo 306,4 J/g. Za stejných podmínek byla stanovena odpovídající reakční tepla pro NaH_2PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$; z porovnání těchto tepel vyplynulo, že vazbě P-O-P v řetězci lineárních kondenzovaných fosforečnanů sodných odpovídá reakční teplo 20,85 kJ/mol. Vztahením tepla P-O-P vazby na stanovené reakční teplo zkoumaného vzorku (po jeho přepočtení na teplo molární - pomocí obecného vzorce) byla stanovena délka řetězce $n = 238$.

Příklad 2

U zkoumaného vzorku sklovitých vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých obecného vzorce $\text{Ca}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ bylo pomocí izoperibolického kalorimetru stanoveno reakční teplo odpovídající úplnému rozpuštění ve 2M HCl, jež činilo 287,1 J/g. Za stejných podmínek byla stanovena odpovídající reakční tepla pro $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ a $\text{Ca}_3\text{P}_4\text{O}_{13}$; z porovnání těchto tepel vyplynulo, že vazbě P-O-P v řetězci lineárních kondenzovaných fosforečnanů vápenatých odpovídá reakční teplo 19,42 kJ/mol. Vztahením tepla

P-O-P vazby na stanovené reakční teplo zkoumaného vzorku (po jeho přepočtení na molární - pomocí obecného vzorce) byla stanovena délka řetězce $n = 162$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob stanovení středního stupně kondenzace lineárních kondenzovaných fosforečnanů, vyznačující se tím, že u vzorku lineárních fosforečnanů, s výhodou po jeho rozemletí a usušení při 100 až 130 °C, se stanoví reakční teplo jeho rozpuštění, které proběhne tak, že dojde k úplnému hydrolytickému štěpení ve vzorku obsažených aniontů $/H_2P_nO_{3n+1}/^{n-}$ na jednoduché fosforečnanové anionty $/H_2PO_4/^-$, přičemž stanovené reakční teplo je součtem jednotlivých dílčích tepel odpovídajících štěpení počtu n vazeb P-O-P v řetězci aniontu lineárního fosforečnanu, když hodnoty těchto dílčích tepel jsou výrazné a pro vazby P-O-P uvnitř řetězce prakticky rovnocenné, případná malá rozdílnost hodnot dílčích tepel pro štěpení vazeb P-O-P na koncích řetězce aniontu a případný vliv teplotního zabarvení reakce kationtů lineárního fosforečnanu s rozpouštěcím médiem se odstraní kalibračním stanovením, provedeným za stejných podmínek, reakčního tepla rozpuštění lineárních fosforečnanů se týmž kationtem, avšak s krátkou délkou řetězce, zejména di-fosforečnanu, případně ještě katena-trifosforečnanu a katena-tetrafosforečnanu, a anhydridu jednoduchého dihydrogenfosforečnanu s aniontem $/H_2PO_4/^-$ a s týmž kationtem, přičemž se pomocí hodnoty reakčního tepla rozpouštění zkoumaného vzorku lineárních kondenzovaných fosforečnanů a pomocí hodnot reakčních tepel rozpouštění fosforečnanů použitých ke kalibraci stanoví střední stupeň kondenzace lineárních kondenzovaných fosforečnanů.