



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263984

(13) B1

(21) PV 1025-88.L
(22) Přihlášeno 18 02 88

(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

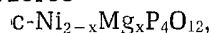
(51) Int. Cl. 4
C 01 B 25/44

(75)
Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

(54) Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
nikelnato-hořečnatých

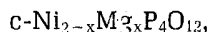
(57) Způsob vysokoteplotní syntézy podvojných cyklotetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých vzorce



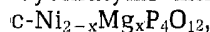
kde $x \in (0;2)$, spočívá v kalcinaci výchozí směsi sestávající ze sloučenin nikelnatých a hořečnatých typu dihydrogenfosforečnanů, resp. směsi kyseliny fosforečné s hydrogenfosforečnany, či fosforečnany nikelnatými a hořečnatými, nebo s oxidy, hydroxidy, hydroxid-uhličitany či uhličitany nikelnatými a hořečnatými v množstvích odpovídajících mol. poměru $\text{Ni/Mg} = (2-x)/x$ a P_2O_5 ($\text{Ni} + \text{Mg}$) rovnému 0,99 až 1,1, na teploty vyšší než 1 250 °C, kdy vzniká tavenina. Ta se prudkým ochlazením převede na sklovitý meziprodukt, který se opětovným záhřevem na teplotu alespoň 650 °C a nižší než 1 100 °C zrekrytalizuje za vzniku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy podvojných cyklotetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelnato-hořečnaté

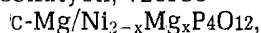


kde $x \in (0;2)$, jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeným čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o žlutozelené sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Dosavadní způsob jejich syntézy je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu nikelnatého a hořečnatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktů — tj. do $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$. Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky



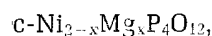
kteřé jsou pro některá použití výhodnější, jedná se např. o použití produktů pro experimentálně výzkumné práce, pro preparativní účely a také pro některá agrochemická a pigmentářská použití.

Přípravu produktu s výše uvedenými vlastnostmi částic a vyšší čistotou umožňuje podle vynálezu vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých, vzorce



kde $x \in (0;2)$, vyznačující se tím, že výchozí směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů nebo oxidů, hydroxidů, uhličitánů či hydroxid-uhličitánů nikelnatých a hořečnatých v takových množstvích, že molární poměr Ni/Mg odpovídá vztahu $(2-x)/x$, a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v molárním poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ni} + \text{Mg})$ rovným hodnotě $0,99$ až $1,1$, s výhodou 1 až $1,01$, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 70 až 100 kPa , na teplotu vyšší než $1\,250\text{ }^\circ\text{C}$, s výhodou vyšší než $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$, kdy předtím vzniklé meziproducty roztají a poté se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň $650\text{ }^\circ\text{C}$ a nižší než $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, s výhodou na teplotu vyšší než $800\text{ }^\circ\text{C}$ a nižší než $950\text{ }^\circ\text{C}$, kdy nastane rekrystalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých, které se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystallického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený mol. poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ni} + \text{Mg})$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné — $0,99$ až $1,1$ s výhodou 1 až $1,01$. Je proto možné vyjít ze směsi dihydrogenfosforečnanů (hydrátů či anhydridů), nebo ze směsi hydrogenfosforečnanů nebo fosforečnanů („terciárních“) (opět v hydrátové či anhydridové formě) s kyselinou fosforečnou. Výchozí suroviny typu fosforečnanů jsou však pro širší technologické použití méně vhodné, neboť vyžadují přípravu předem, která sama o sobě není jednoduchou operací, takže se hodí spíše jen pro přípravu menších množství produktů



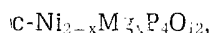
ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití, jako je syntéza podvojných cyklo-tetrafosforečnanů pro pigmentářské či agrochemické účely je výhodnější vycházet ze směsí oxidů, nebo hydroxidů, nebo hydroxid-uhličitánů nebo uhličitánů nikelnatých a hořečnatých a kyselinou fosforečnou.

Kyselinu lze použít v libovolné koncentraci, je však třeba počítat s tím, že z hlediska účinného proreagování výchozí směsi je výhodnější kyselina zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředovací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je proto třeba volit individuálně podle reaktivity výchozí nikelnaté sloučeniny (hořečnaté jsou vůči kyselině reaktivnější) a podle energetických možností případného výrobce. Při použití kyseliny vysoké koncentrace může při vysokých rychlostech ohřevu vznikat nebezpečí samostatné kondenzace kyseliny fosforečné na vyšší polyfosforečné kyseliny a při vysokých teplotách dokonce až na oxid fosforečný, který pak může ze směsi vytékat a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a dvojmocných kationtů v kalcinátu, resp. tavenině.

Prvním meziproductem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je podvojný dihydrogendifosforečnan, při teplotách okolo $200\text{ }^\circ\text{C}$. Ten pak při teplotách zhruba o 100 až $200\text{ }^\circ\text{C}$ vyšších přechází na produkt, který z větší či menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům. Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproductem, byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky a tím případně jeví ztráty těkáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší, než $10\text{ }^\circ\text{C/min}$. za přítomnosti vodní páry s tenzí 70 až 100 kPa .

Udržování tenze vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 70 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivě kondenzační reakce vzniku meziproduktů poněkud zpomaluje a umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabraňuje také vzniku nežádoucích neporézních krusty na povrchu částecek v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být vyšší než 1 250 °C, neboť to je nejvyšší teplota, kdy příslušné meziprodukty tají; vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výše tající látky, je výhodné volit teplotu vyšší, tj. 1 300 °C.

Meziprodukt taje nekongruentně, za rozpadu tetrafosforečnanových cyklů a spojování vzniklých krátkých fosforečnanových řetězců do řetězců dlouhých, k čemuž přispívá i přítomnost alespoň stopových množství vodní páry v prostoru taveniny. Potom je třeba taveninu prudce zchladit, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu (kovového či keramického). Tím vznikne další meziprodukt, který představuje homogenní amorfní hmotu sklovitého charakteru, obsahující aniony ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchladnutí a event. oschnutí s výhodou rozeemele za sucha a opět se zahřeje tak, aby došlo k rekrystalizaci meziproduktu za přeskupení tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku mikrokrystallů podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých, vzorce



[$x \in [0; 2]$]. Přitom se uvolňují malá množství vody vázané chemicky ve sklovitém meziproduktu. Proto je snadnější vedení průběhu termické rekrystalizace, je-li sklovitý meziprodukt předem za sucha rozemlet.

Spodní hranice teploty tohoto opětného zahřevu je 650 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrystalizace nikelnato-hořečnatých meziproduktů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, neboť rekrystalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrystalizaci jsou teploty vyšší, než 800 stupňů Celsia a nižší, než 950 °C, kdy rekrystalizace sklovitého meziproduktu nastane vždy při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproduktu (práškový, kusový či zcela kompaktní) a nevzniká přitom nebezpečí roztavení konečného produktu, které by vzhledem ke své nekongruentnosti opět vedlo ke vzniku sklovitého meziproduktu.

Nelze tedy při rekrystalizaci překročit hranici 1 100 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů a sice

teplotě tání $\text{c-NiMgP}_4\text{O}_{12}$ (tj. $x = 1$). Konečné produkty — podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelnato-hořečnaté — se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, roztřením) na pravidelné jemnozrnné částice mikrokrystallického charakteru. Pokud byl sklovitý produkt před rekrystalizací rozemlet, je závěrečné rozmělnění produktů velmi snadné.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10 %. Tato operace se provádí jako ev. vyčištění získaných produktů při jejich potřebě ve zcela čisté podobě, např. pro analytické či preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i ev. zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany nikelnato-hořečnaté působení těchto kyselin odolávají.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktů, která lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokrystallický jemnozrnný charakter částic produktů, kterou jsou pravidelné a povrchově velmi dobře vyvinuté. Jsou proto vhodné pro některá speciálnější použití.

V dalším jsou uvedeny příklady použití způsobu podle vynálezu.

Příklad 1

Směs 100 g hydrogenufosforečnanu nikelnatého (46 % P_2O_5 , 38 % Ni) a 78 g hydrogenufosforečnanu hořečnatého (59 % P_2O_5 , 20,2 % Mg) spolu se 152 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 85 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 8 °C/min. a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 550 °C vyšší, než 85 kPa, na teplotu 1 280 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Potom byl zahřát na teplotu 750 °C a po zchladnutí roztřen. Produkt obsahoval 98,8 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatého vzorce $\text{c-NiMgP}_4\text{O}_{12}$ a bylo ho získáno 276 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystallů.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu nikelnatého (49 % Ni) a 23,33 g uhličitanu hořečnatého (29 % Mg) spolu se 494 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 45 % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 5 °C/min. a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 600 °C vyšší, než 80 kPa, na teplotu 1 300 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím na korundo-

vou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a potom byl zahřát na teplotu 800 °C a po zchladnutí rozetřen. Bylo získáno 237 g produktu, který obsahoval více, než 98 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých vzorce

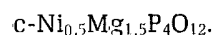


v mikrokrytalické jemnozrnné podobě.

Příklad 3

Směs 50 g hydroxid-uhličitanu nikelnatého (s obsahem 54 % Ni) a 96 g hydroxid-uhličitanu hořečnatého (s obsahem 35 %

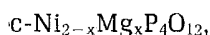
Mg) spolu se 566 g kyseliny fosforečné koncentrace 65 hmot. % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 10 °C/min. a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 550 °C vyšší, než 75 kPa, na teplotu 1 260 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazena vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Potom byl zahřát na teplotu 800 °C. Bylo tak získáno 375,5 g produktu, který obsahoval 99 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých vzorce



v mikrokrytalické podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých vzorce



kde $x \in [0; 2]$, vyznačující se tím, že výchází směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů, nebo oxidů, hydroxidů, hydroxid-uhličitanů, či uhličitanů nikelnatých a hořečnatých v takových množstvích, že molární poměr Ni/Mg odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmocným kationtům ve směsi v mol. poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Ni} + \text{Mg})$ rovným hodnotě 0,99 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší, než 10 °C/min. a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 70 až 100 kPa, na teplotu vyšší, než 1 250 °C, s výhodou vyšší, než

1 300 °C, kdy předtím vzniklé meziprodukty roztají a potom se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproduktu v podobě homogenní amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 650 °C a nižší, než 1 100 °C, s výhodou na teplotu vyšší, než 800 a nižší, než 950 °C, kdy nastane rekrytalizace meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů PO_4 v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů nikelnato-hořečnatých, který se případně rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrytalického charakteru.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,5 až 10 %.