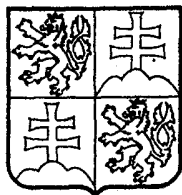


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

271 752

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 G 3/02

(21) PV 6763-87.N
(22) Přihlášeno 21 09 87

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 16 09 91

(75) Autor vynálezu

HANSLÍK TOMÁŠ, ŠESTÁK JAROSLAV, POLLERT
EMIL, ŠUBRT JAN, ZEMANOVÁ DANA, TRÍSKA
ALEŠ, ZAPLETAL VLADIMÍR, NEVŘINA MILOŠ,
PRAHA

(54)

Způsob přípravy směsných oxidů kovů
druhé a třetí skupiny

(57)

Získají se šťavelany uvedených kovů
vzájemnou reakcí roztoků kyseliny šťa-
velové a roztoků octanů uvedených kovů
druhé a třetí skupiny periodické sous-
tavy ve vodě a/nebo nižších alifatických
alkoholech jako nerozpustné směsné sra-
ženiny.

Vynález se týká přípravy směsných oxidů kovů druhé a třetí skupiny periodické soustavy, tvořících málo rozpustné sloučeniny s kyselinou šťavelovou, jako jsou kovy druhé hlavní a vedlejší podskupiny - jmenovitě měď, vápník, stroncium a barium, a kovy třetí hlavní podskupiny - jmenovitě yttrium, lanthan a lanthanidy. Řešený problém se týká přípravy směsných sloučenin uvedených kovů, tvořených zpravidla oxidy dvou až tří těchto kovů v různém stechiometrickém poměru, které jeví někdy supravodivé vlastnosti za teplot vyšších, než je teplota varu kapalného dusíku. Příkladem takových látek mohou být systémy $\text{La}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ (Bednorz G. J., Müller K. A.: Z. Phys. B: Condens. Matter 1986, 64, 189) či obdobné sloučeniny jiných kovů uvedených skupin, jako jsou $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_6\text{O}_{13+y}$ nebo $\text{A}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_2\text{O}_{9+y}$.

Podstata vynálezu spočívá ve zjištění, že ke směsím uvedených oxidů, případně ke směsným oxidickým sloučeninám, lze dospět rozkladem šťavelanů příslušných kovů, jež se získají jako směsné sraženiny reakcí roztoků kyseliny šťavelové s roztoky octanů kovů druhé a třetí skupiny periodického systému ve vodě a/nebo nižších alifatických alkoholech, jako jsou metanol, etanol a izopropanol. Pro přípravu těchto oxidů se využívá obvykle klasického způsobu termického zpracování intimních směsí jednotlivých oxidů a/nebo uhličitánů příslušných kovů (Uchida S, Takagi H., Kitazawa K., Tanaka S.: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 1987, 26, 11) smíšených v požadovaném poměru. Tato metoda, ač vede spolehlivě k úspěchu, má značný nedostatek v tom, že uhličitany, zejména stroncia a baria, poskytují oxidy rozkladem za poměrně vysokých teplot (800 °C a více), kdy je už ohrožena kyslíková nestechiometrie (obsah nadstechiometrického kyslíku), která je podmínkou supravodivosti materiálu. Z tohoto důvodu musí takto získávané produkty podstoupit ještě zdlouhavé zpracování v řízené kyslíkové atmosféře. Navíc se za vyšších teplot získávané oxidy vyznačují nízkou reaktivitou, což ztěžuje jejich spékání, tvorbu sloučenin a dosažení vysoké hustoty slínku.

Pokusy o získání reaktivních oxidových směsí vedly přirozeně na rozklad organických solí uvedených kovů, přičemž jako první byly vyzkoušeny šťavelany, snadno dostupné jako sraženiny z roztoků dusičnanů kovů druhé a třetí skupiny periodického systému. Tyto pokusy byly však dosud málo úspěšné, protože srážení dusičnanových roztoků stroncia, baria, mědi, yttria, lanthanu či ostatních lanthanidů neprobíhají kvantitativně ani, v důsledku tvorby podvojných rozpustných šťavelanů, při srážení v neutrálním prostředí, ani v prostředí kyselém, kdy dochází k rozpouštění šťavelanů kovů alkalických zemin ve zředěných roztocích minerálních kyselin (Wang H. H., Carlson K. D., Geiser U. a další: Inorg. Chem. 26, 10, 1476 až 1481 (1987)).

Bylo zjištěno a je předmětem vynálezu, že směsné sraženiny šťavelanů kovů druhé a třetí skupiny periodického systému, jmenovitě sraženiny, obsahující měď, jeden nebo více kovů druhé hlavní podskupiny (jako vápník, stroncium a barium) a jeden nebo více kovů třetí hlavní podskupiny (jako skandium, yttrium, lanthan a lanthanidy), lze získávat snadno v předem určeném poměru zastoupení jednotlivých kovů na mokré cestě postupem, který spočívá v:

1. kvantitativním vysrážením směsného roztoku dusičnanů a/nebo chloridů kovů, který řečené kovy obsahuje v požadovaném poměru a množství, alkalickým uhličitánem běžně známým postupem a izolaci takové sraženiny, případně v přípravě takové směsi pevných uhličitánů mechanickým smícháním;

CS 271 752 B1

2. rozkladu řečené směsi uhličitánů koncentrovanou kyselinou octovou s výhodou v prostředí nevodného protogenního rozpouštědla, jako jsou etylalkohol, metylalkohol a izopropylalkohol, a získání alkoholického a/nebo vodně alkoholického roztoku octanů řečených kovů při zachování jejich vzájemného poměru a množství;
3. srážení takto získaných roztoků jejich vnášením do alkoholických a/nebo vodných roztoků kyseliny šťavelové nebo naopak;
4. izolaci směsné sraženiny šťavelanů řečených kovů filtrací, promýváním a sušením. Takto získané výchozí látky lze převést na požadované intimní směsi oxidů kovů II. a III. skupiny periodické soustavy ohřevem na 350 až 450 °C.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy směsných oxidů kovů druhé hlavní a vedlejší podskupiny periodické soustavy, jako jsou měď, vápník, stroncium a barium a třetí hlavní podskupiny periodického systému, jako jsou skandium, yttrium, lanthan a lanthanidy, v předem stanoveném stechiometrickém poměru, termickým rozkladem směsných sraženin šťavelanů těchto kovů, vyznačený tím, že se vhodné směsné šťavelanové sraženiny získávají vzájemnou srážecí reakcí vodných a/nebo vodně alkoholických a/nebo alkoholických roztoků kyseliny šťavelové a octanů řečených kovů připravených v poměru, požadovaném pro zastoupení a množství jednotlivých kovů ve směsném oxidu. Předmětem vynálezu je dále použití metylalkoholu, etylalkoholu a/nebo izopropylalkoholu k přípravě uvedených alkoholických a/nebo vodně alkoholických roztoků octanů uvedených kovů a kyseliny šťavelové. Předmětem tohoto vynálezu je dále zjištění kvantitativního průběhu srážení vodně alkoholických a alkoholických roztoků uvedených kovů roztoky kyseliny šťavelové v kyselém prostředí.

Výhodou uvedeného postupu je především opatření možnosti získat intimní směs jemných částic oxidů kovů II. a III. skupiny periodické soustavy prvků v předem určeném poměru, jejíž reaktivita je prokazatelně vyšší než reaktivita podobných směsí získaných jinými způsoby. Další podstatnou výhodou postupu podle vynálezu je inherentní vysoká čistota produktu, daná srážením organických solí kovů kyselinou šťavelovou, takže nemůže dojít ke znečištění jinými nežádoucími složkami srážecích roztoků, např. alkalickými kovy.

Příklad 1

20 ml roztoku $Y(NO_3)_3$ (1,0797 mol/l), 215,94 ml roztoku $Ba(NO_3)_2$ (0,2 mol/l) a 32,84 ml roztoku $Cu(NO_3)_2$ (1,973 mol/l) bylo smícháno a doplněno na objem 500 ml. Potom byl tento směsný roztok pomalu přilít do 280 ml jednomolárního roztoku uhličitanu draselného za stálého intenzivního míchání. Vytvořená sraženina byla odfiltrována, rozmíchána znovu v 800 ml destilované vody a znovu odfiltrována. Postup byl ještě jednou opakován. Nakonec byl filtrační koláč promyt etylalkoholem a vnesen do nádoby se 150 ml etylalkoholu. Bylo k němu přidáno 30 ml ledové kyseliny octové a obsah nádoby byl po odeznění vývoje plynu zahříván asi na 80 °C k rozpuštění celého obsahu. Po ochlazení byla směs octanů za stálého míchání pomalu přikapána do 500 ml etylalkoholického roztoku kyseliny šťavelové (0,15 molu). Vytvořená světle modrá sraženina byla odfiltrována, promyta třikrát 300 ml 80% etylalkoholu a vysušena při 120 °C. Bylo získáno 94,3 % produktu (na vnesené dusičnany). Poměr Y : Ba : CU produktu byl 1 : 2,04 : 2,95.

Příklad 2

Stejně jako v příkladu 1 připravená směsná sraženina uhličitanů (Y, Ba, Cu) byla rozpuštěna ve 100 ml 30% vodné kyseliny octové, zředěna na 300 ml ethanolem a přidána ke 142 ml 1 M kyseliny šťavelové, k níž bylo předem přidáno 200 ml methanolu. Srážení proběhlo při 0 °C. Po izolaci produktu a promytí methanolem bylo získáno 87,9 % produktu (na vnesené dusičnany) o poměru prvků Y : Ba : CU = 1 : 2,05 : 3,09.

Příklad 3

Výsledný produkt z příkladu 1 byl zbaven těkavých látek ohřevem na 200 °C po dobu 1 hodiny, načež byl vyžhán při teplotě 400 °C v ochranné atmosféře (85 % argon, 15 % kyslík). Byl získán směsný oxid o složení Y : Ba : CU = 1 : 2,03 : 2,97.

Příklad 4

Podobně jako v příkladu 2 byl zpracován směsný roztok dusičnanů lantanu, stroncia a mědi, připravený v poměru prvků La : Sr : Cu = 1,8 : 0,2 : 1 a získána směs šťavelanů těchto kovů v poměru 1,83 : 0,21 ku 1.

P R E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob přípravy směsných oxidů kovů druhé a třetí skupiny periodické soustavy prvků, jako jsou měď, vápník, stroncium, bariem, skandium, yttrium, lanthan a lanthanidy, tepelným rozkladem šťavelanů uvedených kovů, vyznačený tím, že se uvedené šťavelany získávají vzájemnou reakcí roztoků kyseliny šťavelové a roztoků octanů uvedených kovů druhé a třetí skupiny periodické soustavy ve vodě a/nebo nižších alifatických alkoholech jako nerozpustné směsné sraženiny.
2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačený tím, že nižší alifatické alkoholy použité jako prostředí pro srážení jsou methanol, ethanol a isopropanol.