

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 243583 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432849**

(22) Data zgłoszenia: **2020.02.10**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.16 BUP 20/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.09.11 WUP 37/2023**

(51) MKP:

C01G 9/00 (2006.01)

C01G 37/00 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

C01B 25/42 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**ELŻBIETA FILIPEK, Szczecin, PL
ANNA MARIA BŁOŃSKA-TABERO,
Szczecin, PL
MONIKA BOSACKA, Szczecin, PL**

(74) Pełnomocnik:

Monika Wielecka, Szczecin, PL

(54) Tytuł:

Związek chemiczny w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu oraz sposoby wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu

PL 243583 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest związek chemiczny będący nową odmianą polimorficzną, związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu o wzorze sumarycznym $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ oraz sposoby wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu. Odmiana polimorficzna związku chemicznego może znaleźć zastosowanie jako aktywny składnik katalizatorów różnych reakcji chemicznych, np. reakcji utleniania metanu do formaldehydu oraz jako funkcjonalny pigment nieorganiczny, np. o właściwościach antykorozyjnych.

Znany jest z literatury A. Blonska-Tabero, M. Bosacka, E. Filipek, M. Piz, P. Kochmański; J. Therm. Anal. Calorim., 140 (2020) 2625–2631 związek w trójskładnikowym układzie tlenków: tlenek cynku-tlenek fosforu(V)-tlenek chromu(III) o wzorze sumarycznym $\text{Zn}_3\text{Cr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ oraz sposób wytwarzania tego związku. Związek chemiczny $\text{Zn}_3\text{Cr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ otrzymuje się z tlenku cynku, tlenku chromu(III) i wodorootofosforanu(V) amonu zmieszanych w stosunku molowym 3:2:6. Otrzymaną mieszaninę tlenku cynku, tlenku chromu(III) i wodorootofosforanu(V) amonu ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa w kilku etapach w zakresie temperatur 350–1150°C w atmosferze powietrza w ciągu 112 godzin, przy czym po każdym etapie ogrzewania mieszaninę się chłodzi i rozciera. Z literatury M. Grub, R. Glaum; Z. Kristallogr. 212 (1997) 510–518 oraz R. Glaum; Z. Kristallogr. 205 (1993) 69–83 znane są także inne metody otrzymywania związku o wzorze sumarycznym $\text{Zn}_3\text{Cr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$, tj. głównie metody współstrącania i transportu chemicznego. W metodzie współstrącania, do syntezy tego związku są wykorzystywane wodne roztwory: wodorootofosforanu(V) amonu, azotanu(V) chromu(III) i azotanu(V) cynku. Natomiast w metodzie transportu chemicznego stosowana jest m.in. mieszanina ortofosforanu(V) cynku z ortofosforanem(V) chromu(III), w obecności chloru jako ośrodka transportującego.

Z dokumentu Ch. Litterscheid „Synthesen, Kristallstrukturen und Eigenschaften quaternären Ortho- und Pyrophosphate der zwei- und dreiwertigen 3d-Übergangsmetalle” (Rozprawa doktorska, Uniwersytet w Bonn, 2009) znany jest także inny związek w tym trójskładnikowym układzie tlenków o wzorze sumarycznym $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ oraz sposób wytwarzania tego związku metodą współstrącania. W tej metodzie, do syntezy związku wykorzystano wodne roztwory: wodorootofosforanu(V) amonu, azotanu(V) chromu(III) i azotanu(V) cynku. W dokumencie tym podano, że związek $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ krystalizuje w układzie trójskośnym, a parametry komórki elementarnej są następujące: $a = 4,739(8)\text{Å}$, $b = 12,66(4)\text{Å}$, $c = 7,73(3)\text{Å}$, $\alpha = 89,3(3)^\circ$, $\beta = 91,1(2)^\circ$, $\gamma = 90,2(3)^\circ$ ($V = 463,5\text{Å}^3$). Dane te świadczą, że związek $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ nie jest izostruktralny z $\text{CoCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ (znanym z polskiego opisu patentowego PL 233232 oraz literatury M. Bosacka, A. Blonska-Tabero, E. Filipek, J. Luxova, P. Sulcova; J. Therm. Anal. Calorim., 130 (2017) 95–101), którego parametry komórki elementarnej wynoszą: $a = 6,684(3)\text{Å}$, $b = 10,295(5)\text{Å}$, $c = 20,136(9)\text{Å}$, $\alpha = 121,41(8)^\circ$, $\beta = 94,25(4)^\circ$, $\gamma = 86,04(4)^\circ$ ($V = 1178,5\text{Å}^3$).

Związek chemiczny w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu, według wynalazku, o wzorze sumarycznym $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$, w którym układ trójskładnikowy oznacza tlenek cynku-tlenek fosforu(V)-tlenek chromu(III), charakteryzuje się tym, że stanowi go odmiana polimorficzną o charakterystyce rentgenowskiej w zakresie kątowym 2θ 8–42° jak w tabeli.

Sposób wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu, według wynalazku, o wzorze sumarycznym $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$, polegający na mieszaniu tlenku cynku, tlenku chromu(III) i wodorootofosforanu(V) amonu, ujednorodnianiu i wygrzewaniu w temperaturach od 350 do 1000°C otrzymanych mieszanin, chłodzeniu i rozcieraniu, charakteryzuje się tym, że miesza się tlenek cynku, wodorootofosforan(V) amonu i tlenek chromu(III) w stosunku molowym takim, że w przeliczeniu na składniki układu trójskładnikowego tlenków zawartość zarówno tlenku cynku, jak i tlenku chromu(III) wynosi po 25,00% molowych, natomiast zawartość tlenku fosforu(V) wynosi 50,00% molowych otrzymując produkt stanowiący odmianę polimorficzną o charakterystyce rentgenowskiej w zakresie kątowym 2θ 8–42° jak w tabeli.

Korzystnie mieszaninę wygrzewa się przez 84 godziny, w sześciu etapach, przy czym po każdym etapie próbkę schładza się wolno do temperatury pokojowej i uciera. Z wyjątkiem etapu pierwszego, próbkę wygrzewa się w postaci pastylek.

Sposób wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu, według wynalazku, o wzorze sumarycznym $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$, polegający na mieszaniu fosforanów(V), ujednorodnianiu i wygrzewaniu otrzymanych mieszanin, charakteryzuje się tym, że miesza się CrP_3O_9 i $\text{Zn}_3\text{Cr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ w stosunku molowym 2:1, otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się

przez ucieranie, a następnie wygrzewa się w temperaturze od 900 do 1000°C otrzymując produkt stanowiący odmianę polimorficzną o charakterystyce rentgenowskiej w zakresie kątowym 2θ 8–42° jak w tabeli.

Korzystnie mieszaninę wygrzewa się przez 48 godzin, w czterech etapach, przy czym po każdym etapie wygrzewania próbkę ochładza się wolno do temperatury pokojowej i uciera.

Zaletą opisanego rozwiązania jest to, że nową odmianę związku otrzymuje się z wydajnością 100%.

Sposoby otrzymywania nowej odmiany związku chemicznego według wynalazku objaśniają bliżej poniższe przykłady.

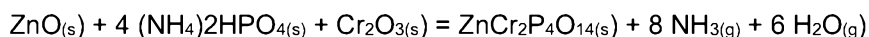
Charakterystykę rentgenowską (w zakresie kątowym 2θ 8–42°) otrzymanej nowej odmiany związku chemicznego o sumarycznym wzorze $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ przedstawiono w tabeli. Obliczone na jej podstawie parametry komórki elementarnej są znacząco różne od znanych z literatury i wskazują, że ta odmiana $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ jest izostrukuralna z $\text{CoCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$.

Nowa odmiana związku chemicznego ma kolor popielaty i jest stabilna termicznie w atmosferze powietrza do temperatury ~1270°C.

Przykład 1

Naważa się tlenek cynku, wodorooortofosforan(V) amonu i tlenek chromu(III) w stosunku molowym takim, że w przeliczeniu na składniki układu trójskładnikowego tlenków zawartość zarówno tlenku cynku, jak i tlenku chromu(III) wynosi 25,00% molowych, a tlenku fosforu(V) wynosi 50,00% molowych. Odważone składniki miesza się i ujednorodnia przez ucieranie. Próbkę wygrzewa się w atmosferze powietrza w sześciu etapach. W etapie pierwszym, próbkę w postaci proszku wygrzewa się w temperaturze 350°C w czasie 6 godzin, następnie podwyższa się temperaturę w piecu do 550°C i wygrzewa się próbkę w czasie kolejnych 6 godzin, po czym, po podwyższeniu temperatury do 650°C, wygrzewa się dodatkowo próbkę w czasie 12 godzin. W każdym następnym etapie próbkę wygrzewa się w postaci pastylek. W etapie drugim próbkę wygrzewa się 12 godzin w temperaturze 750°C, w etapie trzecim 12 godzin w temperaturze 900°C, w etapie czwartym 12 godzin w temperaturze 950°C, a w etapie piątym i szóstym po 12 godzin w temperaturze 1000°C. Po każdym etapie wygrzewania próbkę schładza się powoli do temperatury pokojowej i uciera.

Nową odmianę związku chemicznego otrzymuje się według przykładu 1 zgodnie z równaniem reakcji:



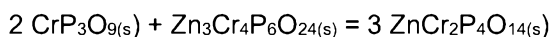
W trakcie syntezy nowej odmiany związku chemicznego według przykładu 1, wydzielają się gazowe produkty, tj. amoniak i para wodna.

Charakterystykę rentgenowską (w zakresie kątowym 2θ 8–42°) otrzymanej nowej odmiany związku chemicznego o sumarycznym wzorze $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$ przedstawiono w tabeli.

Przykład 2

Naważa się osobno otrzymane fosforany(V): CrP_3O_9 i $\text{Zn}_3\text{Cr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$ w stosunku molowym 2:1. Odważone składniki miesza się i ujednorodnia przez ucieranie. Próbkę wygrzewa się w postaci pastylek w atmosferze powietrza w czterech etapach: w pierwszym etapie próbkę wygrzewa się w temperaturze 900°C w czasie 12 godzin, w kolejnych etapach, trwających po 12 godzin każdy, próbkę wygrzewa się w temperaturze 1000°C. Po każdym etapie wygrzewania próbkę ochładza się wolno do temperatury pokojowej i uciera.

Nową odmianę związku chemicznego otrzymuje się według przykładu 2 zgodnie z równaniem reakcji:



Charakterystyka rentgenowska (w zakresie kątowym 2θ 8–42°) nowej odmiany związku chemicznego $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$, otrzymanego według przykładu 2, jest taka sama jak otrzymanego według przykładu 1 (tabela).

Tabela

Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)	Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)	Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)
1	0,6728	40	16	0,3611	9	31	0,2632	2
2	0,6527	24	17	0,3441	29	32	0,2615	2
3	0,6304	11	18	0,3362	40	33	0,2558	13
4	0,5146	2	19	0,3288	4	34	0,2531	2
5	0,4979	2	20	0,3262	14	35	0,2490	17
6	0,4817	3	21	0,3224	2	36	0,2472	5
7	0,4745	2	22	0,3154	49	37	0,2430	4
8	0,4453	12	23	0,3082	2	38	0,2409	11
9	0,4139	4	24	0,3027	14	39	0,2384	2
10	0,4077	6	25	0,2994	4	40	0,2332	2
11	0,4034	10	26	0,2956	97	41	0,2261	3
12	0,3892	20	27	0,2893	100	42	0,2221	27
13	0,3816	19	28	0,2810	2	43	0,2202	6
14	0,3755	5	29	0,2756	3	44	0,2168	2
15	0,3645	6	30	0,2705	4	45	0,2158	9

Zastrzeżenia patentowe

1. Związek chemiczny w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu, w którym układ trójskładnikowy oznacza tlenek cynku-tlenek fosforu(V)-tlenek chromu(III), o wzorze sumarycznym $ZnCr_2P_4O_{14}$, **znamienny tym**, że stanowi go odmiana polimorficzną o charakterystyce rentgenowskiej w zakresie kątowym 2θ 8–42° jak w tabeli

Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)	Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)	Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)
1	0,6728	40	16	0,3611	9	31	0,2632	2
2	0,6527	24	17	0,3441	29	32	0,2615	2
3	0,6304	11	18	0,3362	40	33	0,2558	13
4	0,5146	2	19	0,3288	4	34	0,2531	2
5	0,4979	2	20	0,3262	14	35	0,2490	17
6	0,4817	3	21	0,3224	2	36	0,2472	5
7	0,4745	2	22	0,3154	49	37	0,2430	4
8	0,4453	12	23	0,3082	2	38	0,2409	11
9	0,4139	4	24	0,3027	14	39	0,2384	2
10	0,4077	6	25	0,2994	4	40	0,2332	2
11	0,4034	10	26	0,2956	97	41	0,2261	3
12	0,3892	20	27	0,2893	100	42	0,2221	27
13	0,3816	19	28	0,2810	2	43	0,2202	6
14	0,3755	5	29	0,2756	3	44	0,2168	2
15	0,3645	6	30	0,2705	4	45	0,2158	9

2. Sposób wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu o wzorze sumarycznym $\text{ZnCr}_2\text{P}_4\text{O}_{14}$, polegający na mieszaniu tlenku cynku, tlenku chromu (III) i wodorooortofosforanu (V) amonu, ujednorodnianiu i wygrzewaniu w temperaturach od 350° do 1000°C otrzymanych mieszanin, chłodzeniu i rozcieraniu, **znamienny tym**, że miesza się tlenek cynku, wodorooortofosforan(V) amonu i tlenek chromu(III) w stosunku molowym takim, że w przeliczeniu na składniki układu trójskładnikowego tlenków zawartość zarówno tlenku cynku, jak i tlenku chromu(III) wynosi po 25,00% molowych, natomiast zawartość tlenku fosforu(V) wynosi 50,00% molowych otrzymując produkt stanowiący odmianę polimorficzną o charakterystyce rentgenowskiej w zakresie kątowym 2θ 8–42° jak w tabeli

Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)	Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)	Lp	d _{exp} (nm)	I/I ₀ (%)
1	0,6728	40	16	0,3611	9	31	0,2632	2
2	0,6527	24	17	0,3441	29	32	0,2615	2
3	0,6304	11	18	0,3362	40	33	0,2558	13
4	0,5146	2	19	0,3288	4	34	0,2531	2
5	0,4979	2	20	0,3262	14	35	0,2490	17
6	0,4817	3	21	0,3224	2	36	0,2472	5
7	0,4745	2	22	0,3154	49	37	0,2430	4
8	0,4453	12	23	0,3082	2	38	0,2409	11
9	0,4139	4	24	0,3027	14	39	0,2384	2
10	0,4077	6	25	0,2994	4	40	0,2332	2
11	0,4034	10	26	0,2956	97	41	0,2261	3
12	0,3892	20	27	0,2893	100	42	0,2221	27
13	0,3816	19	28	0,2810	2	43	0,2202	6
14	0,3755	5	29	0,2756	3	44	0,2168	2
15	0,3645	6	30	0,2705	4	45	0,2158	9

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że mieszaninę wygrzewa się przez 84 godziny, w sześciu etapach, przy czym po każdym etapie próbkę schładza się wolno do temperatury pokojowej i uciera.
4. Sposób wytwarzania związku chemicznego w trójskładnikowym układzie tlenków cynku, fosforu i chromu o wzorze sumarycznym $ZnCr_2P_4O_{14}$, polegający na mieszanii fosforanów(V), ujednorodnianiu i wygrzewaniu otrzymanych mieszanin, **znamienny tym**, że miesza się CrP_3O_9 i $Zn_3Cr_2P_4O_{24}$ w stosunku molowym 2:1, otrzymaną mieszaninę reagentów ujednorodnia się przez ucieranie, a następnie wygrzewa się w temperaturze od 900 do 1000°C otrzymując produkt stanowiący odmianę polimorficzną o charakterystyce rentgenowskiej w zakresie kątowym 2θ 8–42° jak w tabeli

Lp	d_{exp} (nm)	I/I₀ (%)	Lp	d_{exp} (nm)	I/I₀ (%)	Lp	d_{exp} (nm)	I/I₀ (%)
1	0,6728	40	16	0,3611	9	31	0,2632	2
2	0,6527	24	17	0,3441	29	32	0,2615	2
3	0,6304	11	18	0,3362	40	33	0,2558	13
4	0,5146	2	19	0,3288	4	34	0,2531	2
5	0,4979	2	20	0,3262	14	35	0,2490	17
6	0,4817	3	21	0,3224	2	36	0,2472	5
7	0,4745	2	22	0,3154	49	37	0,2430	4
8	0,4453	12	23	0,3082	2	38	0,2409	11
9	0,4139	4	24	0,3027	14	39	0,2384	2
10	0,4077	6	25	0,2994	4	40	0,2332	2
11	0,4034	10	26	0,2956	97	41	0,2261	3
12	0,3892	20	27	0,2893	100	42	0,2221	27
13	0,3816	19	28	0,2810	2	43	0,2202	6
14	0,3755	5	29	0,2756	3	44	0,2168	2
15	0,3645	6	30	0,2705	4	45	0,2158	9

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że mieszaninę wygrzewa się przez 48 godzin, w czterech etapach, przy czym po każdym etapie wygrzewania próbkę ochładza się wolno do temperatury pokojowej i uciera.