



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

232 090

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 03 83
(21) (PV 2201-83)

(51) Int. Cl.³ C 01 B 25/38

(40) Zveřejněno 14 05 84
(45) Vydáno 01 04 87

(75)

Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV ing. CSc.,
BRANDOVÁ DAGMAR ing., PARDUBICE

(54) Způsob oddělení cyklotetrafosforečnanů dvojmocných kovů z kalcinovaných směsí

Vynález se týká chemie kondenzovaných fosforečnanů dvojmocných kovů a řeší oddělení cyklotetrafosforečnanů těchto kovů z kalcinovaných směsí při jejich přípravě termickým způsobem.

Podstata vynálezu spočívá v oddělení všech nežádoucích složek ze směsi jejich převedením do roztoku, loužením s kyselinou chlorovodíkovou vhodné koncentrace, zatímco cyklotetrafosforečnan zůstane jako tuhá fáze, kterou lze odfiltrovat nebo dekantovat.

Metoda je vzhledem k cyklotetrafosforečnanu prakticky bezztrátová a je natolik selektivní, že ji lze využít i ke kvantitativnímu stanovení cyklotetrafosforečnanu v uvedených směsích.

Vynález umožňuje získání cyklotetrafosforečnanů dvojmocných kovů ve formě čistých produktů, kterých je třeba pro jejich některá ověřování praktického použití a pro výzkum vlastností těchto látek.

Vynález se týká způsobu oddělení cyklotetrafosforečnanů dvojmocných kovů z kalcinovaných směsí, při jejich přípravě termickým způsobem; metoda je vzhledem k cyklotetrafosforečnanům prakticky bezztrátová a je natolik selektivní, že ji lze využít i k jejich kvantitativnímu stanovení v kalcinované směsi.

Cyklotetrafosforečnany některých dvojmocných kovů nabývají na významu vzhledem k jejich možnému využití jako mikroprvkových dlouhodobě působících hnojiv, stejně jako vzhledem k jejich různým vlastnostem, jež některé z nich předurčují i k dalšímu použití, např. jako speciálních pigmentů. Při termickém způsobu přípravy cyklotetrafosforečnanů dvojmocných kovů se získá kalcinát, který není zcela čistým produktem a kromě cyklotetrafosforečnanu příslušného kovu může ještě obsahovat další sloučeniny jako např. oxid kovu, difosforečnan, dihydrogendifosforečnan ev. i jednoduché fosforečnany; nad teplotou tání cyklotetrafosforečnanů může nastat i jejich částečný rozpad za vzniku lineárních kondenzovaných fosforečnanů. Oddělení všech uvedených sloučenin od hlavního produktu - cyklotetrafosforečnanu - je velice obtížné a doposud v technologickém měřítku prakticky nerealizovatelné, stejně jako kvantitativní stanovení cyklotetrafosforečnanů v kalcinované směsi. Některé existující analytické metody jsou velmi málo přesné a navíc velice zdlouhavé, neboť vyžadují úplné převedení všech sloučenin z kalcinátu - včetně cyklotetrafosforečnanu - do roztoku a to takovým způsobem, který by zabránil rozpadu molekul kondenzovaných fosforečnanů jejich hydrolytickým štěpením; do roztoku převedené jednotlivé fosforečnany lze sice pak dělit například chromatograficky ev. i pomocí iontoměničů avšak tento způsob je použitelný jen pro analyzovaná mikro-

množství a navíc výsledky jsou spíše kvalitativního charakteru, neboť přesnost kvantitativní stránky je silně poznamenána zmíněným hydrolytickým štěpením těchto látek při jejich rozpouštění, kterému zcela zabránit nelze. Přesný kvantitativní rozbor kalcinované směsi v její tuhé formě je rovněž prakticky neproveditelný; rentgenová difrakční analýza, která je někdy používána k identifikaci cyklotetrafosforečnanů je z kvantitativního hlediska vzhledem k amorfnímu charakteru některých vedlejších produktů a meziproduktů velmi nepřesná.

Podstata navrhovaného způsobu podle vynálezu spočívá v oddělení jednotlivých vedlejších produktů, meziproduktů či zbytků výchozích látek chemickou cestou tak, že se kalcinovaná směs obsahující příslušný cyklotetrafosforečnan, podrobí loužení s kyselinou chlorovodíkovou, ve které se při její vhodné koncentraci mikrokrystalky vzniklého cyklotetrafosforečnanu prakticky nerozpouštějí, takže dochází ke ztrátám tohoto produktu, kdežto ostatní uvedené složky přítomné v kalcinované směsi jsou rozpustné dobře; difosforečnany, dihydrogenfosforečnany i lineární kondenzované fosforečnany se poměrně rychle hydrolyticky štěpí a přecházejí do roztoku jako jednoduché fosforečnanové ionty, ev. zbytky použité výchozí sloučeniny příslušného kovu přecházejí na rozpustné chloridy. Koncentrace kyseliny použité k loužení kalcinované směsi musí být co nejnižší, aby případné rozpouštění cyklotetrafosforečnanů bylo zanedbatelné, ale zároveň musí být dostatečné, aby rozpouštění ostatních látek v kalcinátu proběhlo kvantitativně a v přijatelně krátké době; vhodná je koncentrace 0,7 - 2,5 % hmot. HCl ve vodě, kdy při teplotě 18 - 25 °C dojde během loužení po dobu 1 až 3 h (podle koncentrace použité kyseliny) k úplnému rozpuštění všech nežádoucích složek z kalcinované směsi a přitom ztráty na cyklotetrafosforečnanu jeho rozpouštěním jsou zcela zanedbatelné i z analytického hlediska.

Podstata způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že lou-

žící kapalně fáze, tj. vodného roztoku kyseliny chlorovodíkové, se bere k loužení několikánásobek (s výhodou alespoň desetinásobek) hmotnosti tuhé loužené fáze (kalcinátu) a vzniklá suspenze se po celou dobu loužení udržuje ve stálém pohybu, nejlépe mícháním.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že po skončeném loužení, kdy jako tuhá fáze zůstávají v loužičí kapalině již jen mikrokrystalky cyklotetrafosforečnanu příslušného kovu, lze tyto poměrně rychle a snadno oddělit a promýt dekantací ev. filtrací přes vhodnou filtrační přepážku; po jejich promytí a usušení se získá čistý produkt - cyklotetrafosforečnan příslušného kovu.

Podstata způsobu podle vynálezu dále spočívá v tom, že loužení kalcinátu je vzhledem k vlastnímu cyklotetrafosforečnanu prakticky bezztrátové a je natolik selektivní, že jej lze využít i k jeho kvantitativnímu stanovení v kalcinované směsi (tj. stanovení zreagovanosti směsi na cyklofosforečnan); spočívá ve stanovení množství (hmotnosti) získaného suchého čistého produktu - cyklotetrafosforečnanu - které vztaženo na součet hmotností oxidu příslušného kovu a oxidu fosforečného, obsažených ve výchozí směsi či sloučenině vzaté ke kalcinaci, udává po vynásobení stem přímo procento zreagovanosti kalcinátu na cyklotetrafosforečnan.

- K výhodám způsobu podle vynálezu patří zejména to, že
- způsob je jednoduchý a materiálově i energeticky nenáročný,
 - způsob je vzhledem k vlastnímu cyklotetrafosforečnanu prakticky bezztrátový,
 - způsob je natolik selektivní, že jej lze využít i ke kvantitativnímu stanovení zreagovanosti kalcinátů na cyklotetrafosforečnany (při termickém postupu jejich přípravy) pro které dostatečně přesné metody dosud neexistují,
 - způsobem lze získat vysoce čisté produkty, tak jak to vyžadují některá z uvedených praktických použití cyklotetrafosforečnanů dvojmocných kovů,

- způsob lze využít i pro výzkumné práce zaměřené k teoretickému dořešení problematiky struktury těchto látek a mechanismu kondenzačních reakcí jejich tvorby,
- způsobu lze využít i ke kvantitativnímu sledování další kondenzační reakce cyklotetrafosforečnanů, při jejich tání a sice reakce jejich rozpadu na lineární kondenzované fosforečnany.

V dalším jsou pak uvedeny příklady použití vynálezu.

Příklad 1

10 g rozetřených krystalků dihydrogenfosforečnanu manganatého $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bylo kalcinováno na 400°C v otevřeném kelímku po dobu 2 hodin; po schladnutí byla stanovena hmotnost kalcinátu 7,47 g, který byl pak loužen po dobu 2 hodin ve 100 ml 1% kyseliny chlorovodíkové za teploty $20 - 22^\circ\text{C}$ a stálého míchání; po té byla tuhá fáze ze suspenze oddělena a promyta destilovanou vodou dekantací, usušena při 150°C a stanovena její hmotnost 7,14 g, jež představuje množství získaného čistého cyklotetrafosforečnanu dimanganatého a která vztažena na celkové množství oxidu manganatého a fosforečného ve výchozím dihydrogenfosforečnanu manganatém, odpovídá 95,6 % zreagovanosti kalcinátu na cyklotetrafosforečnan.

Příklad 2

9,89 g oxidu kademnatého techn. (obsah 95,1 % CdO) bylo pozvolna smícháno s 10 ml (16,89 g) 85% kyseliny fosforečné a po té kalcinováno v kelímku při 400°C po dobu 2 hodin; po zchladnutí byla stanovena hmotnost kalcinátu 19,80 g a tento byl loužen po dobu 1 hodiny 200 ml 2,5% kyseliny chlorovodíkové za teploty $20 - 25^\circ\text{C}$ a stálého míchání; po té byla suspenze zfiltrována přes papírový filtr "modrá páska" a filtrační koláč tvořený mikrokrystalky cyklotetrafosforečnanu dikademnatého byl promyt dest. vodou, usušen při 120°C a stanovena jeho hmotnost 16,91 g; toto množství získaného čistého produktu odpovídá, vztaženo na celkový obsah oxidu kademnatého

a oxidu fosforečného ve výchozí směsi, 85,35 % zreagovanosti kalcinátu na cyklotetrafosforečnan dikademnatý.

Příklad 3

10 g cyklotetrafosforečnanu dikedemnatého připraveného podle příkladu 2 bylo přetaveno při 900 °C po dobu 10 minut; po prudkém ochlazení taveniny na normální teplotu byla tuhá fáze tvořená z části mikrokrystalky cyklotetrafosforečnanu dikademnatého zpětně z taveniny vykrystalovanými a z části nově vzniklou skelnou fází lineárních kondenzovaných fosforečnanů kademnatých, rozetřena a loužena 0,7% kyselinou chlorovodíkovou po dobu 3 hodin a poté byla tuhá fáze ze suspenze oddělena dekantací, promyta destilovanou vodou a sušena při 110 °C. Stanovená hmotnost oddělené tuhé fáze 5,46 g odpovídá části 54,6 % z výchozího cyklotetrafosforečnanu dikademnatého, která se přetavila kongruentně, kdežto zbylých 4,54 g tj. 45,4 % při přetavení zreagovalo na lineární kondenzované fosforečnany kademnaté a loužením přešlo do roztoku.

1. Způsob oddělení cyklotetrafosforečnanů dvojmocných kovů z kalcinovaných směsí při jejich přípravě termickým způsobem, vyznačený tím, že všechny nežádoucí produkty vznikající při kalcinaci a případné zbytky výchozích látek se oddělí od cyklotetrafosforečnanu chemickou cestou tak, že se loužením převedou do roztoku a jako nerozpustná tuhá fáze zůstane jen cyklotetrafosforečnan.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se oddělení složek v kalcinátu provede loužením v kyselině chlorovodíkové, přičemž vhodná koncentrace kyseliny použité k loužení je 0,7 - 2,5 % hmot. HCl ve vodě, kdy je za teploty 18 - 25 °C a stálého míchání nutná doba loužení 1 až 3 h
přičemž množství kapalné fáze použité k loužení musí být v několikanásobném, s výhodou desetinásobném hmotnostním přebytku.
3. Způsob podle bodu 2 vyznačený tím, že nerozpuštěný cyklotetrafosforečnan dvojmocného kovu se z kapalné fáze oddělí dekantací, popřípadě filtrací.