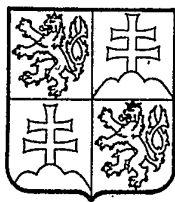


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 031

(21) PV 2897-89.C
(22) Přihlášeno 15 05 89

(40) Zveřejněno 13 06 90
(45) Vydáno 20 12 91

(11)

(13) 81

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(75) Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
BÁRTOVÁ EVA ing., CHLUMEC NAD CIDLINOU

(54) Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných
cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobalt-
natých

(57) Řešení spočívá v kalcinaci výchozí
směsi sestávající ze sloučenin mangana-
tých a kobaltnatých typu dihydrogenfo-
sforečnanů, resp. směsi kyseliny fosforeč-
né s hydrogenfosforečnany či fosforečnany
manganatými a kobaltnatými, nebo s oxidy,
hydroxidy či uhličitany manganatými a ko-
baltnatými v množstvích odpovídajících
molárnímu poměru $Mn/Co = (2-x)/x$ a
 $P_2O_5/(Mn+Co)$ rovnému 0,95 až 1,1 na te-
ploty vyšší než 950 °C, kdy vzniká ta-
venina. Ta se prudkým ochlazením převede
na sklovitý meziprodukt, který se opě-
tovným zahřevem na teplotu alespoň 500 °C
a nižší než 950 °C zrekrytaluje za vzni-
ku mikrokrystallků podvojných cyklo-tetra-
fosforečnanů manganato-kobaltnatých.

Vynález se týká vysokoteplotního způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x (0; 2), jsou sloučeniny typu kondenzovaných fosforečnanů s cyklickým aniontem, tvořeném čtyřmi vzájemně spojenými tetraedry (PO_4). Jedná se o modrofialové sloučeniny s vysokou termickou a chemickou stabilitou s krystalovou strukturou v monoklinické soustavě. Autorem tohoto vynálezu jsou tyto sloučeniny uvedeny jako nové látky a dále je autorem navrhován způsob jejich syntézy, který je založen na termickém zpracování směsi oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu manganatého a kobaltnatého a kyseliny fosforečné, přičemž může být použito pouze teplot, kdy ještě nedochází k tání produktů - tj. do 950°C . Způsob je výhodný z energetického a technologického hlediska, avšak někdy je třeba připravit produkty s pravidelnými částicemi tvořenými dobře vyvinutými mikrokrystalky $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, které jsou pro některá použití výhodnější; jedná se například 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 manganato-kobaltnatých, vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x (0; 2), vyznačující se tím, že vychází směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů manganatých a kobaltnatých nebo oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu manganatého a oxidu, hydroxidu, uhličitanu nebo hydroxid-uhličitanu kobaltnatého v takových množstvích, že molární poměr Mn/Co 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Co})$ rovným hodnotě 0,95 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01 se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší, než 20°C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinace je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší než 950°C , s výhodou vyšší než 1050°C , kdy předtím vzniklé meziproducty roztaží a potom se tavenina prudce zchladí, s výhodou vlitím do vody nebo na chladnou desku z inertního materiálu, za vzniku dalšího meziproductu v podobě homogení amorfni hmoty sklovitého charakteru, která se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 500°C a nižší než 950°C , s výhodou na teplotu vyšší než 650°C a nižší než 800°C , kdy nastane rekrystalizace meziproductu spolu s přeskupením tetraedrů (PO_4) v aniontu, za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých, které se s výhodou nakonec ještě rozmělní do formy jemnozrnných částic mikrokrystallického charakteru.

Při vysokoteplotním způsobu přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých lze vycházet ze surovin, u kterých je obsah fosforečných aniontů příslušných dvojmocných kationtů vyjádřený molárním poměrem $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co} + \text{Mn})$ rovným jedné, nebo se pohybuje v blízkosti jedné - 0,95 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01. Je proto možné vyjít ze směsi dihydrogenfosforečnanů (hydrátů nebo anhydridů) nebo ze směsi hydrogenfosforečnanů nebo fosforečnanů ("terciárních") (opět v hydrátové nebo anhydridové formě) s kyselinou fosforečnou. Vychází suroviny typu fosforečnanů jsou však pro širší technologické použití méně vhodné, protože vyžadují přípravu předem, která sama o sobě není jednoduchou operací, takže se hodí spíše jen pro přípravu menších množství produktů $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ve zcela čisté podobě. Pro technologické použití, jako je syntéza podvojných cyklo-tetrafosforečnanů pro pigmentářské nebo agrochemické účely je výhodnější vycházet ze směsí oxidů nebo hydroxidů nebo uhličitánů manganatých a kobaltnatých (v tomto případě i hydroxid-uhličitanu) s kyselinou fosforečnou. Kyselinu lze použít v libovolné koncentraci, je však třeba počítat s tím, že z hlediska účinného proreagování výchozích směsí je výhodnější kyselina zředěnější, kdežto z hlediska energetických nároků na odpaření zředěvací vody z kyseliny je vhodnější naopak kyselina vyšší koncentrace. Koncentraci kyseliny je třeba proto volit individuálně podle reaktivity výchozí manganaté a kobaltnaté sloučeniny 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 potom může ze směsi vytékat a porušovat tak nepříznivě vzájemný poměr fosforečnanových aniontů a dvojmocných kationtů v kalcinátu respektive tavenině. Prvním meziproduktem typu kondenzovaných fosforečnanů, který v průběhu kalcinace vzniká je podvojný dihydrogendifosforečnan, při teplotách okolo 200 °C. Ten potom při teplotách zhruba o 100 až 200 °C vyšších přechází na produkt, který z větší nebo menší části odpovídá podvojným cyklo-tetrafosforečnanům. Aby podíl podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, které jsou v této fázi také meziproduktem byl co nejvyšší a aby nebezpečí samostatné kondenzace fosforečné složky, a tím popřípadě její ztráty tákáním byly co nejmenší, je výhodné vést zahřívání rychlostí menší než 20 °C/min za přítomnosti vodní páry v prostoru kalcinátu alespoň 40 kPa je výhodné pro zabránění vzniku nežádoucích vedlejších produktů, zejména zabránění odštěpování a samostatné kondenzace fosforečné složky. Přítomná vodní pára jednotlivé kondenzační reakce vzniku meziproduktů poněkud zpomaluje, umožňuje jejich kvantitativnější průběh; zabraňuje také vzniku nežádoucí naporézni krusty na povrchu částíček v kalcinované směsi, která by bránila průběhu dehydratačních reakcí. Konečná teplota kalcinace v této fázi přípravy produktu podle vynálezu musí být větší, než 950 °C, protože to je nejnižší teplota, kdy některé meziprodukty tají; vzhledem k požadavku rychlého roztavení kalcinátu, který může obsahovat i jiné výšetající látky, je výhodné volit teplotu vyšší, tj. nad 1 060 °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 nebo keramického). Tím vznikne další meziprodukt, který představuje homogenní amorfni hmotu sklovitého charakteru, obsahující anionty ve formě dlouhých řetězců. Takto získaná kusová sklovitá hmota se po zchladnutí a eventuálním 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 mikrokrystallků podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých, vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($x \in (0; 2)$). 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 500 °C a odpovídá nejnižší teplotě rekrystalizace manganato-kobaltnatých meziproduktů. Této teploty sice stačí pouze dosáhnout, protože rekrystalizační děj je exotermní a jakmile se rozběhne, běží již dále samovolně, avšak výhodná teplotní oblast pro rekrystalizaci jsou teploty vyšší, než 650 °C a nižší, než 800 °C, kdy rekrystalizace sklovitého meziproduktu nastane vždy při jakékoliv rychlosti ohřevu a jakékoliv konzistenci meziproduktu (práškový, kusový nebo 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 950 °C, která odpovídá nejnižší teplotě tání podvojných produktů a sice teplotě tání $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kdy x se blíží nule. Konečné produkty - podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté - se po zchladnutí s výhodou ještě rozmělní (pomletím, rozetřením) 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 hmot. koncentrace 0,5 až 10 %. Tato operace se provádí jako eventuální vyčištění získaných produktů při jejich potřebě ve zcela čisté podobě, například pro analytické nebo preparativní účely. Působením uvedených kyselin se odstraní všechny nežádoucí vedlejší produkty i eventuální zbytky výchozí směsi, které tak přejdou do roztoku. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté působení těchto kyselin odolávají.

Výhodami způsobu podle vynálezu jsou vysoká výtěžnost a vysoká čistota produktů, kte-

ré lze ještě navíc loužením dočistit. Další výhodou je mikrokryystalický 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 hydrogenfosforečnanu manganatého (47% P_2O_5 , 86,9 % Mn) a 102,8 g hydrogenfosforečnanu kobaltnatého (45,8 % P_2O_5 , 38 % Co) spolu se 164 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 80 % H_3PO_4 byla kalcinována rychlostí 10 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 500 °C vyšší, než 85 kPa, na teplotu 1 100 °C. Vzniklá tavenina byla prudce ochlazená vlitím do vody. Získaný sklovitý meziprodukt byl oddělen, osušen a rozemlet za sucha. Potom byl zahřát na teplotu 650 °C a po zchlazení rozetřen. Produkt obsahoval 97,6 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých vzorce $c-MnCoP_4O_{12}$ a bylo ho získáno 285 g; byl ve formě pravidelných jemných mikrokrystallků.

Příklad 2

Směs 100 g uhličitanu manganatého (47 % Mn) a 34,3 g uhličitanu kobaltnatého (49 % Co) spolu se 456 g kyseliny fosforečné hmot. koncentrace 50 % H_3PO_4 , byla kalcinována rychlostí 5 °C/min a přitom byla tenze vodní páry v prostoru kalcinátu udržována až do teploty 550 °C vyšší, než 80 kPa, na teplotu 1 080 °C. Vzniklá tavenina byla prudce zchlazená vlitím na korundovou desku. Zchladlý sklovitý meziprodukt byl za sucha rozemlet a potom byl zahřát na teplotu 670 °C a po zchlazení rozetřen. Bylo získáno 248 g produktu, který obsahoval více než 97,2 % podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých vzorce $c-Mn_{1,5}Co_{0,5}P_4O_{12}$ v mikrokryystalické jemnozrnné podobě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Vysokoteplotní způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých vzorce $c-Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$, kde $x \in (0; 2)$, vyznačující se tím, že vychází směs sestávající jednak z dihydrogenfosforečnanů, hydrogenfosforečnanů, fosforečnanů manganatých a kobaltnatých nebo oxidu, hydroxidu nebo uhličitanu manganatého a oxidu, hydroxidu, hydroxid-uhličitanu nebo uhličitanu kobaltnatého v takových množstvích, že molární poměr Mn/Co odpovídá vztahu $(2-x)/x$ a jednak z kyseliny fosforečné v takovém množství, že fosforečné anionty jsou vůči dvojmočným kationtům ve směsi v molárním poměru $P_2O_5/(Mn+Co)$ rovným hodnotě 0,95 až 1,1, s výhodou 1 až 1,01, se zahřívá, s výhodou tak, že rychlost ohřevu je menší než 20 °C/min a tenze vodní páry v prostoru kalcinátu je 40 až 100 kPa, na teplotu vyšší, než 950 °C, s výhodou vyšší než 1 060 °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, které se dále, s výhodou po rozemletí, opět zahřeje na teplotu alespoň 500 °C a nižší, než 950 °C, s výhodou na teplotu vyšší než 650 °C a nižší, než 800 °C, kdy nastane rekrytalizace meziproduktu spolu s přeskupením tetraedrů (O_4) v aniontu za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých, které se nakonec ještě s výhodou rozmělní do formě jemnozrnných částic mikrokryystalického charakteru.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se na produkt po kalcinaci působí kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotností koncentrace 0,5 až 10 %.