

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 782

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.

C 01 B 25/44

(21) PV 5002-88.T

(22) Přihlášeno 12 07 88

(40) Zveřejněno 11 04 89

(45) Vydáno 29 06 90

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
BENEŠ LUDVÍK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-
-vápenaté a způsob jejich přípravy

(57)

Řešení se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých vzorce $c-Mg_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty jedna. Připraví se krystalizací v suché atmosféře z taveniny o teplotě nad 870 °C, obsahující kationty hořečnaté a vápenaté ve vzájemném molárním poměru Mg/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Mg+Ca)$ rovným 0,98 až 1,05, při jejím tuhnutí. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové technologii.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých vzorce $\text{c-Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnoty jedna.

Ze sloučenin typu kondenzovaných fosforečnanů s jedním kationtem dvojmocného kovu a s molárním poměrem oxidu fosforečného (P_2O_5) k příslušnému kovu rovným jedné, jsou známy většinou jednak cyklo-tetrafosforečnany (vzorce $\text{c-Me}^{\text{II}}\text{P}_4\text{O}_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$). Tak tomu je také v případě hořečnatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dihořečnatý ($\text{c-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak i vyšší lineární fosforečnany hořečnaté ($\text{Mg}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$). V případě vápenatých sloučenin je však uváděna existence zejména vyšších lineárních fosforečnanů ($\text{Ca}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$), zatímco produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($\text{c-Ca}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) je jako chemické individuum málo uváděn. Proto nabývají na významu podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující vápenaté kationty vedle jiných kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly dosud známy a pokud byla uvažována existence kondenzovaných fosforečnanů s dvojicemi těchto kationtů, pak pouze jako vyšší lineární fosforečnany. Tyto vyšší lineární fosforečnany dvojmocných kovů, ať už s jedním kationtem či podvojně s více kationty, však mají některé vlastnosti, které jsou z hlediska jejich použití méně vhodné. Jsou to totiž látky amorfního, nekystalického, sklovitého charakteru, které jsou křehké. Jsou také poměrně snadno rozpustné a některé mají dokonce sklony k navlhávání. Jejich termická stabilita je omezena teplotami rekrytalizace (400 až 700 °C). Na základě existence jednoduchých vyšších lineárních fosforečnanů (s jedním kationtem) a jednoduchých cyklo-tetrafosforečnanů s odpovídajícím kationtem a především pak ze srovnání jejich vlastností, lze očekávat, že podvojně sloučeniny typu cyklo-tetrafosforečnanů, kdy jeden z kationtů je vápník, budou mít vlastnosti zcela jiné. Lze předpokládat, že budou daleko vhodnější než vyšší lineární fosforečnany pro všechna dosud uvažovaná použití kondenzovaných fosforečnanů.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-vápenaté jako nové sloučeniny vzorce $\text{c-Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty jedna. Spodní hranice pro x vyplývá z toho, že hodnoty nula nelze použít, protože by se již nejednalo o produkt podvojný, ale o čistý, jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan hořečnatý $\text{c-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Horní hranice molárního obsahu vápníku - hodnoty jedna - lze dosáhnout, ale nelze ji překročit z toho důvodu, že podvojně produkty cyklo-tetrafosforečnanového typu s obsahem vápníku vyšším než odpovídá vzorci $\text{c-MgCaP}_4\text{O}_{12}$ již nelze připravit. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-vápenaté jsou bílé látky, hustoty pohybující se podle poměru Mg/Ca v rozmezí 2,80 až 2,87 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Mg/Ca pohybují v rozmezích od 1,1749 až 1,2063 nm pro a , 0,8278 nm až 0,8635 nm pro b , 0,9862 až 0,9905 nm pro c , 118,03 ° až 118,92 ° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8433 až 0,9080 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-vápenaté jsou chemicky a termicky velmi stabilní látky. Jsou nerozpustné ve vodě, organických rozpouštědlech a ve zředěných minerálních kyselinách; jen pozvolna se rozpouštějí v roztocích louhů. Tají až při vysokých teplotách podle poměru Mg/Ca v rozmezí 870 až 1160 °C. Ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu tají nekongruentně, v atmosféře obsahující alespoň stopy vodní páry tají nekongruentně.

Podstata vynálezu dále spočívá v tom, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany hořečnato-vápenaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 870°C s výhodou nad 1160°C , obsahující kationty hořečnaté a vápenaté v molárním poměru Mg/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mg}+\text{Ca})$ rovným 0,98 až 1,05, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za vzniku produktu v podobě mikrokrystallků. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání resp. tuhnutí produktů, která se pohybuje podle poměru Mg/Ca v rozmezí 870 až 1160°C . Vzájemný poměr hořečnatých a vápenatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství vápenatých kationtů se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnoty rovné obsahu hořečnatých kationtů; tato hodnota však nesmí být překročena, neboť jinak by vedle podvojných cyklo-tetrafosforečnanů vznikaly i vedlejší produkty v podobě kondenzovaných fosforečnanů vápenatých. Obsah fosforečnanových aniontů v tavenině musí odpovídat molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mg}+\text{Ca})$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $\text{c-Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$; jinak by vznikaly vedlejší produkty v podobě jiných typů kondenzovaných fosforečnanů a podíl hlavního produktu by se výrazně snižoval. Krystalizaci produktu tuhnutím z chladnoucí taveniny je třeba vést ve zcela suché atmosféře (nebo ve vakuu), neboť přítomnost i jen stopových množství vodní páry by opět vedla ke vzniku kondenzovaných fosforečnanů s jinými anionty a nikoliv s anionty cyklo-tetrafosforečnanovými. Přitom je výhodné vést chlazení taveniny rychlostí menší než $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, neboť tak se možnost vzniku jiných nežádoucích kondenzačních produktů snižuje. Produkty lze případně podle vynálezu ještě vyčistit loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, neboť podvojně cyklo-tetrafosforečnany tomuto loužení odolávají, přičemž ostatní případně vzniklé vedlejší produkty přejdou do roztoku. Výhodná koncentrace kyselin pro loužení je 0,05 až 5 hmotnostních %, kdy odloužení vedlejších produktů je dostatečně účinné a přitom nebezpečí atakování hlavního produktu je zanedbatelné.

Výhody vynálezu spočívají v tom, že uvádí existenci nových sloučenin, které dosud nebyly známy. Tyto sloučeniny kumulují výhodné vlastnosti fyzikálně-chemické i aplikační, které mají jednoduché cyklo-tetrafosforečnany dvojmocných prvků.

Příklad 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých a 108,7 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při 1160°C byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 208,7 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 98,5 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu hořečnato-vápenatého vzorce $\text{c-MgCaP}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrystallky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,2063 \text{ nm}$, $b = 0,8635 \text{ nm}$, $c = 0,9875 \text{ nm}$, $\beta = 118,03^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,9080 \text{ nm}^3$. Jejich hustota je $2,8 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých a 54,3 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při 1200°C byla chla-

zena ve vakuu rychlostí $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 204,3 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 98,9 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatého vzorce $\text{c-Mg}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1873 \text{ nm}$, $b = 0,8411 \text{ nm}$, $c = 0,9895 \text{ nm}$, $\beta = 118,56^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,868 \text{ nm}^3$. Jejich hustota je $2,84 \text{ g}/\text{cm}^3$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojný cyklo-tetrafosforečnan hořečnato-vápenatý vzorce $\text{c-Mg}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty jedna.
2. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů podle bodu 1, vyznačený tím, že tavenina o teplotě nad 870°C , s výhodou nad 1160°C , obsahující kationty hořečnaté a vápenaté v molárním poměru Mg/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mg}+\text{Ca})$ rovným 0,98 až 1,05, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší než $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů hořečnato-vápenatých mikrokrytalického charakteru a produkty se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 5 %.