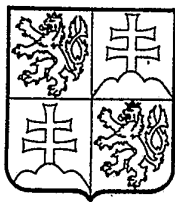


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 036

(21) PV 2908-89.H
(22) Přihlášeno 15 05 89

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

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(75) Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
MAZAN PAVOL ing., LIPNÍK NAD BEČVOU,
BENEŠ LUDVÍK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-
nato-mědnaté a způsob jejich přípravy

(57) Řešení se týká nových sloučenin typu
podvojných cyklo-tetrafosforečnanů ko-
balt-nato-mědnatých vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$
kde x je v rozmezí od hodnot
bližících se k nule až do hodnot blíží-
cích se dvěma.
Připraví se krystalizací v suché atmosfé-
ře z taveniny a teplotě nad 870 °C, obsa-
hující kationty kobaltnaté a mědnaté ve
vzájemném molárním poměru Co/Cu odpoví-
dajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahují-
cí fosforečnanové anionty v množství od-
povídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Cu})$ rovným
0,98 až 1,1 při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobalt-nato-měďnatých vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnot blízkých se dvěma.

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 $x\text{-Me}_2^{\text{II}}\text{P}_4\text{O}_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$). Tak tomu je také v případě kobalt-natých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dikobalt-natý ($c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak i vyšší lineární fosforečnany kobalt-naté ($\text{Co}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i v případě měďnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($\text{Cu}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($c\text{-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující dvojice kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly dosud známy a pokud byla uvažována existence kondenzovaných fosforečnanů s dvojicemi těchto kationtů, potom pouze jako vyšší lineární fosforečnany. Tyto vyšší lineární fosforečnany dvojmocných kovů, ať již s jedním kationtem nebo 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 (500 až 800 °C). Na základě existence jednoduchých vyšších lineárních fosforečnanů (s jedním kationtem) a jednoduchých cyklo-tetrafosforečnanů s odpovídajícím kationtem a především potom ze srovnání jejich vlastností, lze očekávat, že podvojně sloučeniny typu cyklo-tetrafosforečnanů budou mít nové vlastnosti. 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 kobalt-nato-měďnaté jako nové sloučeniny vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Spodní i horní hranice pro x vyplývá z toho, že hodnoty nula až dvě nelze použít, protože by se již nejednalo o produkt podvojný, ale o čistý, jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dikobalt-natý $c\text{-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, respektive o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan diměďnatý $c\text{-Cu}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-nato-měďnaté jsou modrofialové látky a jejich hustoty se pohybují podle poměru Co/Cu v rozmezí 3.4 až 3.6 g/cm³. Mají krytalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Co/Cu pohybují v rozmezích 1.1799 až 1.2546 nm pro a , 0.8092 až 0.8304 nm pro b , 0.9565 až 0.9887 nm pro c , 118.50° až 118.70° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0.8441 až 0.8523 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-nato-měďnaté 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 Co/Cu v rozmezí 870 až 1 060 °C. Ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu tají kongruentně, v atmosféře obsahující alespoň stopy vodní páry tají nekongruentně.

Podstata vynálezu dále epočívá v tom, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-nato-měďnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 870 °C, s výhodou nad 1 060 °C, obsahující kationty kobalt-naté a měďnaté v molárním poměru Co/Cu odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahují fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co-Cu})$ rovným 0.98 až 1.1, s výhodou rovným 1 až 1.005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než 5 °C za vzniku produktu v podobě mikrokrytalů. Teplotu taveniny je třeba volit nad teplotou tání, respektive tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Co/Cu v rozmezí 870 až 1 060 °C. Vzájemný poměr kobalt-natých a měďnatých kationtů v tavenině se volí po-

dle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství měďnatých kationtů se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnoty blízké se dvěma. Obsah fosforečnanových aniontů v tavenině musí odpovídat molárnímu poměru $P_2O_5/(Co+Cu)$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné tak, jak to odpovídá sumárnímu produktu $c-Co_{2-x}Cu_xP_4O_{12}$. Jinak by vznikaly vedlejší produkty v podobě jiných typů kondenzovaných fosforečnanů a podíl hlavního produktu by se výrazně snižoval. Krystalizaci produktu tuhnutím z chladnutí taveniny je třeba vést ve zcela suché atmosféře (nebo ve vakuu), protože přítomnost i jen stopových množství vodní páry by opět vedla ke vzniku kondenzovaných fosforečnanů a jinými anionty a nikoliv s anionty cyklo-tetrafosforečnanovými. Přitom je výhodné vést chladnutí taveniny rychlostí menší než $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, protože tak se možnost vzniku jiných nežádoucích kondenzačních produktů snižuje. Produkty lze popřípadě podle vynálezu ještě vyčistit kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, protože podvojně cyklo-tetrafosforečnany touto loužením odolávají, přičemž ostatní případně vzniklé produkty přejdou do roztoku. Výhodné koncentrace kyselin pro loužení je 0.05 až 10 hmot. %, 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 kovů.

Příklad 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 102,1 g vyšších lineárních fosforečnanů měďnatých při $1\text{ }080\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 202,1 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 95,8 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-měďnatého vzorce $c-CoCuP_4O_{12}$. Modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C\ 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,2027\text{ nm}$, $b = 0,8202\text{ nm}$, $c = 0,9737\text{ nm}$, $\beta = 118,50^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,8461\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,45\text{ g}/\text{cm}^3$ a teplota tání $911\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 51,05 g vyšších lineárních fosforečnanů měďnatých při $1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena ve vakuu rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 201,0 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 97,9 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-měďnatého vzorce $c-Co_{1,5}Cu_{0,5}P_4O_{12}$. Modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C\ 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1868\text{ nm}$, $b = 0,8258\text{ nm}$, $c = 0,9841\text{ nm}$, $\beta = 118,56^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,8462\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,42\text{ g}/\text{cm}^3$ a teplota tání $956\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 153,2 g vyšších lineárních fosforečnanů měďnatých při $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 203,2 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 94,6 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-měďnatého vzorce $c-Co_{0,5}Cu_{1,5}P_4O_{12}$. Modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C\ 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,2338\text{ nm}$, $b = 0,8138\text{ nm}$, $c = 0,9641\text{ nm}$, $\beta = 118,62^{\circ}$ a objem elementární buňky je $0,8504\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,52\text{ g}/\text{cm}^3$ a teplota tání $885\text{ }^{\circ}\text{C}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-měďnaté vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma.
2. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů, vyznačující se tím, že tavenina o teplotě nad 870°C s výhodou nad 1060°C , obsahující kationty kobaltnaté a měďnaté v molárním poměru Co/Cu odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Cu})$ rovným 0.98 až 1.1, s výhodou rovným 1 až 1.005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší než 5°C za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-měďnatých mikrokrytalického charakteru potom se produkty popřípadě vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0.05 až 10 %.