



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60256

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.V.1967 (P 120 426)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 30.V.1970

Kl. 12 i, 25/26

MKP C 01 b, 25/26

UKD 661.632 +
+661.635 +
+661.8...
454/.458

Współtwórcy wynalazku: dr inż. Piotr Szota, prof. dr inż. Zdzisław Sokalski

Właściciel patentu: Politechnika Śląska im. W. Pstrowskiego (Katedra Chemii Fizycznej), Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania fosforanu sodowo-torowego lub potasowo-torowego o konsystencji galarety

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania fosforanu sodowo-torowego lub potasowo-torowego o konsystencji galarety.

Znane są sposoby wytwarzania uwodnionych galaret i żeli galaretowatych zarówno z wodnych roztworów niektórych substancji organicznych, jak też z wodnych roztworów substancji nieorganicznych jak np. przez działanie kwasami nieorganicznymi na wodne roztwory metakrzemianu sodu, przy koagulacji siarki silnie shydratyzowanymi jonami litu i sodu, czy też przez działanie wodnego roztworu octanu baru na wodny roztwór siarczanu manganu. Znane też są reakcje tworzenia żelowatych osadów przez same związki torowe, jak i fosforanowe, ale żele te nie wiążą środowiska reakcji w formę trwałych galaret lecz z wodnym środowiskiem reakcji tworzą najczęściej układy dwufazowe. Zele takie nie są przezroczyste, są słabo uwodnione i można je ze środowiska reakcyjnego wydzielić. Znane są także metody otrzymywania słabo uwodnionych, nieprzezroczystych, trudno rozpuszczalnych w wodzie żeli czy też mniej lub bardziej krystalicznych osadów w reakcjach soli torowych z kwaśnymi fosforanami sodowymi. Większość z wymienionych galaret można otrzymywać w postaci mniej lub bardziej przezroczystej i trwałej tylko w temperaturach poniżej 30°C. Większość z nich ulega tiksotropii i upłynnieniu już w temperaturze pokojowej. Poniżej 30°C galarety organiczne przechodzą w stan

2

płynny, a układy nieorganiczne ulegają tiksotropii i nie są trwałe.

W znanej reakcji soli torowych i kwaśnego fosforanu sodowego nie otrzymywano dotychczas jednofazowych, przezroczystych silnie uwodnionych i trwałych galaret. Otrzymywano natomiast dwufazowe układy, z których po odsączeniu wody uzyskiwano białe, nieprzezroczyste, słabo uwodnione, żelowe nie rozpuszczalne w wodzie osady. Woda stanowiła tu tylko środowisko reakcji i nie brała udziału w procesie oraz nie wchodziła w skład końcowego produktu. Produkty końcowe miały postać nieuporządkowanych przestrzennie, żelowatych lub krystalicznych osadów.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu otrzymywania przezroczystych, uporządkowanych przestrzennie, silnie uwodnionych, odpornych na wstrząsy, nie ulegających tiksotropii ani synerezie i nie upłynniających się w temperaturze 100°C galaret fosforanowo-torowych oraz tychże galaret modyfikowanych różnymi kationami.

Cel ten osiągnięto przez wytypowanie odpowiedniej soli torowej, odpowiednich fosforanów i innych soli do wytwarzania galaret modyfikowanych, jak też przez dobranie odpowiednich stężeń, stosunków objętościowych i pH środowiska, oraz przez prowadzenie procesu przejścia zolu ze stanu ciekłego w stan stały w taki sposób, aby w końcowym efekcie uzyskać produkt jednorodny, przezroczysty i trwały, usieciowany przestrzennie, nie ulegający

tiksotropii i upłynięciu nawet w temperaturze wrzenia wody.

Sposobem według wynalazku do dwóch objętości 1 normalnego wodnego roztworu azotanu toru wprowadza się jedną objętość 0,5 normalnego wodnego roztworu fosforanu jedno- lub dwusodowego czy potasowego i zakwasza się kilku kroplami kwasu azotowego do uzyskania pH środowiska poniżej 2. Całość intensywnie się homogenizuje aż do zaniku białej opalescencji i pozostawia w spokoju w temperaturze pokojowej. Obserwuje się wówczas szybki wzrost przeźroczystości i wzrost lepkości tak, że w czasie 25–30 minut układ zupełnie zestala się tworząc przeźroczystą, bezbarwną, jednofazową galaretę. Całość wody zawartej w roztworach wyjściowych bierze udział w procesie tworzenia opisanych galaret i wchodzi w skład produktu końcowego, który zawiera ponad 90% wody związanej.

Galarety otrzymane sposobem według wynalazku są odporne na długotrwałe wstrząsy mechaniczne, na wielogodzinne utrzymywanie ich w temperaturze wrzenia wody i trudno ulegają synerezie.

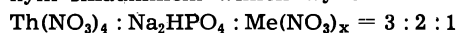
Odmiana sposobu według wynalazku polega na tym, że część roztworu azotanu toru zastępuje się roztworem azotanu innego kationu o tym samym stężeniu np. roztworem azotanu baru, strontu, niklu, kobaltu, miedzi, srebra, ołowiu lub manganu. Otrzymuje się wówczas jednofazowe, przeźroczyste, trwałe galarety trój- i wieloskładnikowe, których własności elastyczne i wytrzymałościowe zależą od charakteru trzeciego składnika. Takie kationy, jak Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} przyspieszają zestalanie i polepszają własności mechaniczne opisanych galaret, natomiast kationy takie, jak Ag^{+} , Al^{3+} , Fe^{3+} opóźniają zestalanie i wpływają na pogorszenie własności elastycznych i wytrzymałościowych w stosunku do galaret nie modyfikowanych.

Najbardziej zestalające się, bo w ciągu 10 minut i najbardziej sprężyste i wytrzymałe na wstrząsy i zgniatanie galarety otrzymuje się przy modyfikacji układu jonami Sr^{2+} . Najdłużej zestalają się, bo w ciągu 60 minut układy modyfikowane jonami Fe^{3+} , przy czym galarety takie są półpłynne i mało odporne na wstrząsy i zgniatanie.

Przy wprowadzaniu do układu nawet małych ilości jonów CN⁻ lub CNS⁻ galarety nie tworzą się.

Dobrze wykształcone, przeźroczyste, trwałe galarety trój- i wieloskładnikowe otrzymuje się wówczas, gdy stosunek objętościowy roztworu azotanu toru do roztworów azotanów innych metali wynosi co najmniej 3:1.

Stosunek objętościowy roztworów wyjściowych przy otrzymywaniu galaret modyfikowanych jedynym składnikiem winien wynosić:



gdzie Me oznacza kation trzeciego składnika

x oznacza wartościowość tego kationu.

Modyfikując galarety dwuskładnikowe przez wbudowywanie w ich sieć przestrzenną takich kationów, jak nikiel, kobalt, miedź czy mangan, otrzymuje się galarety przeźroczyste, intensywnie zabarwione. Można też zabarwiać galarety bezbarwne przez wprowadzanie w ich skład małych ilości wod-

nych roztworów kwaśnych barwników organicznych.

Wymienione galarety mogą mieć zastosowanie między innymi jako diafragmy przy badaniu procesów fizykochemicznych i technologicznych, w procesach elektrochemicznych, lub jako sita molekularne.

Przy prowadzeniu procesu w środowisku, którego pH wynosi powyżej 2 galarety nie tworzą się lecz wydziela się osad i układ rozwarstwia się na dwie oddzielne fazy. To samo dotyczy niższych stężeń substratów przy zachowaniu opisanych stosunków objętościowych. Przy stężeniach wyższych tworzą się układy nie przeźroczyste, żelowe, nie uporządkowane przestrzennie, nietrwałe, nie mogące służyć jako diafragmy przy badaniach procesów fizykochemicznych.

Sposób według wynalazku objaśniają następujące przykłady:

Przykład I. Fosforan sodowo-torowy lub potasowo-torowy nie modyfikowany o konsystencji galarety otrzymuje się wprowadzając do dwóch objętości 1 n wodnego roztworu azotanu toru jedną objętość 0,5 n roztworu wodnego fosforanu, jedno- lub dwusodowego lub potasowego i następnie zakwasza się kwasem azotowym do uzyskania pH środowiska 1,5, oraz silnie się homogenizuje aż do zaniku białej opalescencji i pozostawia w spokoju w temperaturze pokojowej. Po upływie około pół godziny płynny układ zastyga na przeźroczystą, bezbarwną, jednorodną, trwałą do temperatury 100°C i odporną na wstrząsy galaretę.

Przykład II. Fosforan sodowo-torowy lub potasowo-torowy modyfikowany jednym składnikiem otrzymuje się wprowadzając do trzech objętości 1 n wodnego roztworu azotanu toru, jedną objętość 1 n roztworu wodnego azotanu strontu, oraz dwie objętości 0,5 n wodnego roztworu fosforanu jedno- lub dwusodowego czy potasowego. Całość zakwasza się kwasem azotowym do uzyskania pH środowiska 1,5, silnie się homogenizuje aż do zaniku zmętnienia i pozostawia się w spokoju w temperaturze pokojowej. Po upływie 10 minut całość układu zestala się na sztywną, sprężystą, przeźroczystą i bezbarwną galaretę, bardziej odporną na zgniatanie niż galareta nie modyfikowana.

Przykład III. Fosforan sodowo-torowy lub potasowo-torowy w postaci przeźroczystej galarety zabarwionej na kolor zielony otrzymuje się wprowadzając do trzech objętości 1 n wodnego roztworu azotanu toru jedną objętość 1 n roztworu wodnego azotanu niklu, oraz dwie objętości 0,5 n wodnego roztworu fosforanu jedno- lub dwusodowego lub potasowego. Otrzymany układ zakwasza się kwasem azotowym do pH środowiska 1,5, silnie się homogenizuje aż do zaniku zmętnienia i pozostawia w spokoju w temperaturze pokojowej. Po upływie 15 minut układ zestala się na przeźroczystą, jednorodną, odporną na wstrząsy galaretę, zabarwioną intensywnie na kolor zielony. Galareta ta jest bardziej sprężysta i odporna na zgniatanie niż galareta nie modyfikowana opisana w przykładzie I, a mniej sprężysta i mniej odporna na zgniatanie niż galareta modyfikowana opisana w przykładzie II.

Przykład IV. Fosforan sodowo-torowy lub potasowo-torowy o konsystencji galarety modyfikowany kilkoma składnikami otrzymuje się wprowadzając do sześciu objętości 1 normalnego wodnego roztworu azotanu toru jedną objętość normalnego roztworu wodnego azotanu strontu, jedną objętość 1 normalnego wodnego roztworu azotanu baru lub ołowiu, oraz cztery objętości 0,5 normalnego roztworu wodnego fosforanu jedno- lub dwusodowego lub potasowego, zakwasza się kwasem azotowym do $\text{pH} = 1,5$ i po dokładnym shomogenizowaniu aż do zaniku zmętnienia zostawia się w spokoju w temperaturze pokojowej. Po kilkunastu minutach otrzymuje się przeźroczystą i trwałą galaretę bardziej sprężystą i bardziej odporną na zginięcie niż galareta nie modyfikowana opisana w przykładzie I.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fosforanu sodowo-torowego lub potasowo-torowego o konsystencji galare-

ty na drodze reakcji soli torowych z kwaśnymi fosforanami alkalicznymi **znamienny tym**, że do dwóch objętości 1 normalnego wodnego roztworu azotanu toru wprowadza się jedną objętość 0,5 normalnego wodnego roztworu kwaśnego fosforanu sodowego lub potasowego, zakwasza się kwasem azotowym do uzyskania pH środowiska poniżej 2, silnie homogenizuje aż do zaniku zmętnienia i odstawia w temperaturze pokojowej do chwili przejścia układu w jednorodną, przeźroczystą, trwałą, bezbarwną galaretę fosforanu sodowo-torowego lub potasowo-torowego.

2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zamiast roztworu azotanu toru stosuje się jego mieszaninę z wodnym 1 n roztworem azotanów innych metali takich, jak np. stront, bar, nikiel, kobalt, miedź, ołów, srebro, glin lub mangan w stosunku objętościowym co najmniej 3:1, przy czym otrzymuje się produkt modyfikowany wymienionymi wyżej kationami.