

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 799

(21) PV 5820 - 88.B
(22) Přihlášeno 29 08 88

(40) Zveřejněno 11 04 89
(45) Vydáno 29 06 90

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 01 B 25/44

(75)

Autor vynálezu

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

(54)

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany
kobaltnato-nikelnaté a způsob jejich
výroby

(57) Řešení se týká nových sloučenin
typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
kobaltnato-nikelnatých vzorce
 $\text{c-Co}_2\text{-Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od
hodnot blízkých se k nule až do hodnot
blízkých se dvěma. Připraví se krysta-
lizací v suché atmosféře z taveniny o
teplotě nad 1060 °C, obsahující kation-
ty kobaltnaté a nikelnaté ve vzájemném
molárním poměru Co/Ni odpovídajícím
vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fos-
forečnanové anionty v množství odpoví-
dajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Ni})$ rovným
0,97 až 1,12 při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltato-nikelnatých vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k 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 rovných jedné, jsou známy většinou jednak cyklo-tetrafosforečnany (vzorce $\text{c-Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $\text{Me}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n/2}\text{O}_{3n+1}$). Tak tomu je také v případě kobaltnatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý ($\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany kobaltnaté ($\text{Co}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n/2}\text{O}_{3n+1}$) i v případě nikelnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($\text{Ni}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n/2}\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující dvojici kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly dosud většinou známy a pokud byla uvažována existence kondenzovaných fosforečnanů s dvojicemi těchto kationtů, pak především 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 rekrystalizace (400 až 800 °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, 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 kobaltato-nikelnaté jako nové sloučeniny vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 dikobaltnatý $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, resp. o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý $\text{c-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltato-nikelnaté jsou intenzívně barevné látky (podle poměru Co/Ni, jsou v odstínech od modrofialového, přes šedý až do žlutozeleného); hustoty se pohybují rovněž podle poměru Co/Ni v rozmezí 3,40 až 3,50 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Co/Ni pohybují v rozmezích 1,1644 až 1,1799 nm pro a , 0,8238 až 0,8304 nm pro b , 0,9813 až 0,9887 nm pro c , 118,53° až 118,70° pro úhel β a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8270 až 0,8497 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltato-nikelnaté 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/Ni v rozmezí 1060 až 1250 °C. Ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu tají kongruentně, v atmosféře obsahující alespoň stopy vodní páry tají nekongruentně.

Podstata vynálezu dále spočívá v tom, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltato-nikelnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 1060 °C, s výhodou nad 1250 °C, obsahující kationty kobaltnaté a nikelnaté v molárním poměru Co/Ni odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Ni})$ rovným 0,97 až 1,12, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než 5 °C za vzní-

ku produktu v podobě mikrokrystallků. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání, resp. tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Co/Ni v rozmezí 1060 až 1250 °C. Vzájemný poměr kobaltnatých a nikelnatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství nikelnatých kationtů se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnoty blízké se dvěma. Obsah fosforečnanových aniontů v tavenině musí odpovídat molárnímu poměru $P_2O_5/(Co+Ni)$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá šumárnímu vzorci produktu $c-Co_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$, jinak by vznikaly vedlejší produkty v podobě jiných typů kondenzovaných fosforečnanů a podíl hlavního produktu by se výrazně snižoval. Krystalizaci produktu tuhnutím z 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. Přítom je výhodné vést chlazení taveniny rychlostí menší než 5 °C/min, neboť tak se možnost 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 produkty přejdou do roztoku. Výhodná koncentrace kyselin pro loužení je 0,05 až 10 hmotnostních %, kdy odloučení 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 98,9 g vyšších lineárních fosforečnanů nikelnatých při 1250 °C byla chlazena v suché atmosféře rychlostí 5 °C/min. Bylo získáno 198,9 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 98,5 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltato-nikelnatého vzorce $CoNiP_4O_{12}$. Intenzivně šedé mikrokrystallky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1727$ nm, $b = 0,8276$ nm, $c = 0,9850$ nm, $\beta = 118,56^\circ$ a objem elementární buňky $0,8397$ nm³. Jejich hustota je $3,45$ g/cm³, teplota tání 1100 °C.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 49,82 g vyšších lineárních fosforečnanů nikelnatých při 1200 °C byla chlazena ve vakuu rychlostí 20 °C/min. Bylo získáno 199,8 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 98,2 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltato-nikelnatého vzorce $c-Co_{1,5}Ni_{0,5}P_4O_{12}$. Získané mikrokrystallky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1759$ nm, $b = 0,8294$ nm, $c = 0,9861$ nm, $\beta = 118,61^\circ$ a objem elementární buňky $0,8443$ nm³. Jejich hustota je $3,42$ g/cm³, teplota tání 1070 °C.

Příklad 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 149,43 g vyšších lineárních fosforečnanů nikelnatých při 1280 °C byla chlazena v suché atmosféře rychlostí 2 °C/min. Bylo získáno 159,41 g mikrokrystallického produktu, který

obsahuje 99 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-nikelnatého vzorce $c\text{-Co}_{0,5}\text{Ni}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Získané mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1689 \text{ nm}$, $b = 0,8258 \text{ nm}$, $c = 0,9841 \text{ nm}$, $\beta = 118,54^\circ$ a objem elementární buňky je $0,8345 \text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,47 \text{ g/cm}^3$, teplota tání 1150°C .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojný cyklo-tetrafosforečnan kobaltnato-nikelnatý vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma.
2. Způsob výroby podvojných cyklo-tetrafosforečnanů podle bodu 1, vyznačený tím, že tavina o teplotě nad 1060°C , s výhodou nad 1260°C , obsahující kationty kobaltnaté a nikelnaté v molárním poměru Co/Ni odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Ni})$ rovným $0,97$ až $1,12$, 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-nikelnatých mikrokrystallického charakteru, které se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace $0,05$ až 10% .