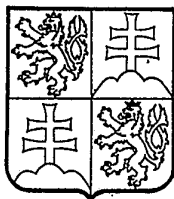


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 033

(21) PV 2900-89.R
(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,
BENEŠ LUDVÍK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Podvojně cyklo-tetrafosforečnaný manganato-kobaltnaté a způsob jejich přípravy

(57) Řešení se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Přípraví se krystalizací v suché atmosféře z taveniny o teplotě nad 950 °C, obsahující kationty manganaté a kobaltnaté ve vzájemném molárním poměru Mn/Co odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Co})$ rovným 0,95 až 1,1 při jejím tuhnutí.

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

Ze sloučenin typu kondenzovaných fosforečnanů s kationtem dvojmocného kovu a s molárním poměrem oxidu fosforečného k příslušnému kovu rovným jedné, jsou známy většinou jednak cyklo-tetrafosforečnany a jednak vyšší lineární fosforečnany. Tak je tomu také v případě manganatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý ($\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany manganaté ($\text{Mn}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i v případě kobaltnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($\text{Co}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($\text{C-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující dvojici kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly s dvojicí kationtů Mn^{2+} a Co^{2+} dosud známy a pokud byla uvažována existence kondenzovaných fosforečnanů s dvojicí těchto kationtů, potom pouze jako vyšší lineární fosforečnany. Tyto vyšší lineární fosforečnany však mají některé vlastnosti, které jsou z hlediska jejich použití méně vhodné. Jsou to totiž látky amorf-ního, nekystalického eklovitého 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, například s anionty Mn^{2+} a Co^{2+} , budou mít vlastnosti zcela jiné. Lze předpokládat, že budou daleko vhodnější, než vyšší lineární fosforečnany pro všechna dosud uvažovaná použití kondenzovaných fosforečnanů - a to jako speciálních anorganických pigmentů a také pro agrochemické účely.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté jako nové sloučeniny vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 dimanganatý $\text{c-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ respektive o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté jsou intenzívně barevné látky, jejichž hustoty se pohybují podle poměru Mn/Co v rozmezí 3,12 až 3,4 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Mn/Co pohybují v rozmezích 1,1749 až 1,2076 nm pro a , 0,8304 až 0,8484 nm pro b , 0,9887 až 1,0152 nm pro c , 118,70° až 119,32° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8497 až 0,9068 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté 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 Mn/Co v rozmezí 950 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 spočívá v tom, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 950 °C, s výhodou nad 1 060 °C, obsahující kationty manganaté a kobaltnaté v molárním poměru Mn/Co odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Co})$ rovným 0,95 až 1,1, s výhodou rovným 1 až 1,008, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než 5 °C za vzniku produktu v podobě mikrokrystálků. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání respektive tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Mn/Co v rozmezí 950 až 1 060 °C. Vzájemný poměr manganatých a kobaltnatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství kobaltnatých 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 $P_2O_5(Mn+Co)$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné tak, jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $c-Mn_{2-x}Co_xP_4O_{12}$, 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), protože 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 $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, protože tak se možnost vzniku nežádoucích kondenzačních produktů snižuje. Produkty lze popřípadě podle vynálezu ještě vyčistit loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, protože podvojně cyklo-tetrafosforečnany tomuto loužení odolávají, přičemž ostatní popřípadě vzniklé produkty přejdou do roztoku. Výhodná 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. Zvýrazňují se speciální pigmentové vlastnosti a ovlivňuje se dlouhodobá rozpustnost, což je zase důležité pro jejich agrochemické použití.

Příklad 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 101,9 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých při $1\text{ }100\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 201,9 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 97,5 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-kobaltnatého vzorce $MnCoP_4O_{12}$. Intenzivně modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1924\text{ nm}$, $b = 0,8409\text{ nm}$, $c = 0,9975\text{ nm}$, $\beta = 118,84^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,8762\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,26\text{ g/cm}^3$, teplota tání $976\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 50,95 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých při $1\text{ }080\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena ve vakuu rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 201 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 97,1 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-kobaltnatého vzorce $c-Mn_{1,5}Co_{0,5}P_4O_{12}$. Modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1992\text{ nm}$, $b = 0,8452\text{ nm}$, $c = 1,0037\text{ nm}$, $\beta = 119,03^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,8895\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,20\text{ g/cm}^3$, teplota tání $957\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 152,85 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých při $1\text{ }150\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 202,9 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 98,0 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-kobaltnatého vzorce $c-Mn_{0,5}Co_{1,5}P_4O_{12}$. Intenzivně modrofialové krystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1854\text{ nm}$, $b = 0,8360\text{ nm}$, $c = 0,9917\text{ nm}$, $\beta = 118,72^{\circ}$ a objem elementární buňky je $0,8620\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,33\text{ g/cm}^3$, teplota tání $1\text{ }008\text{ }^{\circ}\text{C}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-kobaltnaté vzorce $\text{c-Mn}_{2-x}\text{Co}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma.
2. Způsob přípravy cyklo-tetrafosforečnanů podle bodu 1, vyznačující se tím, že tavenina o teplotě nad 950°C , s výhodou nad 1060°C , obsahující kationty manganaté a kobaltaté v molárním poměru Mn/Co odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Co})$ rovným 0,95 až 1,1, s výhodou rovným 1 až 1,008, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší než 5°C , za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-kobaltnatých mikrokrytalického charakteru, potom se produkty popřípadě vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 10 %.