



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU 267 048

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(21) PV 6271 - 88.Z
(22) Přihlášeno 21 09 88

(40) Zveřejněno 18 05 89
(45) Vydáno 30 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
manganato-nikelnaté a způsob jejich
výroby

(57) Vynález se týká nových sloučenin
typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů
manganato-nikelnatých vzorce
 $c\text{-Mn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{P}_2\text{O}_{12}$, 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 950 °C, obsahující kationty
manganaté a nikelnaté ve vzájemném mo-
lárním poměru Mn/Ni odpovídajícím vzta-
hu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforeč-
nanové anionty v množství odpovídajícím
poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ni})$ rovným 0,96 až 1,2
při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících 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 (vzorec $c\text{-Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorec $\text{Me}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$). Tak je tomu také v případě manganatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý ($c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany manganaté ($\text{Mn}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i v případě nikelnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($\text{Ni}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($c\text{-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). 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, nekrystalického, sklovitého charakteru, které jsou křehké. Jsou také poměrně snadno rozpustné a některé mají dokonce sklony k navlhávání. Jejich termická stabilita je omezena teplotami rekrystalizace ($400\text{--}800^\circ\text{C}$). 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 manganato-nikelnaté jako nové sloučeniny vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících 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 $c\text{-Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, resp. o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dinikelnatý $c\text{-Ni}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté jsou intenzívně barevné látky (podle poměru Mn/Ni, jsou v odstínech od růžového do žlutozeleného); hustoty se pohybují rovněž podle poměru Mn/Ni v rozmezí $3,2$ až $3,5\text{ g/cm}^3$. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou $C 2/c$. Její mřížkové parametry se podle poměru Mn/Ni pohybují v rozmezích $1,1644$ až $1,2076\text{ nm}$ pro a , $0,8238$ až $0,8489\text{ nm}$ pro b , $0,9813$ až $1,0152\text{ nm}$ pro c , $118,53^\circ$ až $119,32^\circ$ pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí $0,8270$ až $0,9068\text{ nm}^3$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-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 Mn/Ni v rozmezí 950 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 manganato-nikelnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 950°C s výhodou nad 1250°C , obsahující kationty manganaté a nikelnaté v molárním poměru Mn/Ni odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu

poměru $P_2O_5/(Mn+Ni)$ rovným 0,95 až 1,2 s výhodou rovným 1 až 1,008, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než $5^\circ C$ za vzniku produktu v podobě mikrokrystallků. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání, resp. tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Mn/Ni v rozmezí 950 až $1250^\circ C$. Vzájemný poměr manganatých 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 $P_2O_5/(Mn+Ni)$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu

$c-Mn_{2-x}Ni_xP_4O_{12}$, 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. Přitom je výhodné vést chlazení taveniny rychlostí menší než $5^\circ C/min$, 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 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 manganatých a 101,8 g vyšších lineárních fosforečnanů nikelnatých při $1260^\circ C$ byla chlazená v suché atmosféře rychlostí $5^\circ C/min$. Bylo získáno 201,8 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 98 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-nikelnatého vzorce $MnNiP_4O_{12}$. Získané mikrokrystallky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou: $a = 1,1872$ nm, $b = 0,8393$ nm, $c = 0,9947$ nm, $\beta = 118,69^\circ$ a objem elementární buňky $0,8694$ nm³. Jejich hustota je $3,30$ g/cm³, teplota tání $1015^\circ C$.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 50,9 g vyšších lineárních fosforečnanů nikelnatých při $1150^\circ C$ byla chlazená ve vakuu rychlostí $20^\circ C/min$. Bylo získáno 200,9 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 97,7 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-nikelnatého vzorce $c-Mn_{1,5}Ni_{0,5}P_4O_{12}$. Získané mikrokrystallky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou: $a = 1,1964$ nm, $b = 0,8442$ nm, $c = 1,0033$ nm, $\beta = 118,94^\circ$ a objem elementární buňky $0,9968$ nm³. Jejich hustota je $3,21$ g/cm³, teplota tání $965^\circ C$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-nikelnaté jako nové sloučeniny vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících se dvěma.

2. Způsob výroby cyklo-tetrafosforečnanů podle bodu 1, vyznačený tím, že tavenina o teplotě nad 950°C , s výhodou nad 1250°C , obsahující kationty manganaté a nikelnaté v molárním poměru Mn/Ni odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Ni})$ rovným 0,96 až 1,2, s výhodou rovným 1 až 1,008, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chladnutím, s výhodou rychlostí menší než 5°C za minutu, za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-nikelnatých mikrokrystalického charakteru, přičemž produkty se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 10 %.