



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 599

(11) (B1)

(13)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 27 06 88

(21) PV 4478-88.L

(40) Zveřejněno 12 01 89

(45) Vydáno 15 12 89

(75)

Autor vynálezu

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

(54) **Podvojně cyklo-tetrafosforečnaný kademnatý-hořečnatý a způsob jejich výroby**

(57) Řešení se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnatý-hořečnatých vzorce $c\text{-Cd}_2\text{-}_x\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Při-
praví se krystalizací v suché atmosféře z taveniny o teplotě nad 800 °C, obsahující kationty kademnaté a hořečnaté ve vzájemném molárním poměru Cd/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd} + \text{Mg})$ rovným 0,96 až 1,1 při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kadmato-hořečnatých vzorce $\text{C-Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $\text{C-Me}_2^{\text{II}}\text{P}_4\text{O}_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $\text{Me}_{n/2}^{\text{II}}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$). Tak tomu je také v případě kadmnatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dikadmnatý ($\text{C-Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany kadmnaté ($\text{Cd}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$) i v případě hořečnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($\text{Mg}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_{n+1}\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($\text{C-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující hořečnaté kationty vedle jiných kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly dosud známy a pokud byla uvažována existence kondenzovaných fosforečnanů s dvojicemi těchto kationtů, pak pouze 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 (500 až 800 °C). Vzhledem k ekologicky problematické roli kadmia, které bývá obsaženo v kyselině fosforečné jako výchozí surovina, je třeba znát možnosti a podmínky vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kadmato-hořečnatých. Vazba kadmia do těchto obtížně rozpustných produktů by byla řešením jeho eliminace v reakčních směsích při přípravě kondenzovaných fosforečnanů s užitím kyseliny fosforečné či jejích solí jako výchozích surovin.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklo-tetrafosforečnany kadmato-hořečnaté jako nové sloučeniny vzorce $\text{C-Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 dikadmnatý $\text{C-Cd}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, resp. o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dihořečnatý $\text{C-Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kadmato-hořečnaté jsou bílé (bezbarvé) látky, jejichž hustoty se pohybují podle poměru Cd/Mg v rozmezí 2,87 až 3,85 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Jejich mřížkové parametry se podle poměru Cd/Mg pohybují v rozmezích 1,174 9 až 1,232 8 nm pro a , 0,827 8 až 0,863 9 nm pro b , 0,990 5 až 1,038 8 nm pro c , 118,46° až 119,33° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,843 až 0,964 5 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kadmato-hořečnaté 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 Cd/Mg v rozmezí 800 °C až 1 160 °C, přičemž skupenská tepla tání se pohybují v rozmezí 130 až 305 J/g. Ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu tají kongruentně, v atmosféře obsahující alespoň stopy vodní páry tají nekongruentně.

Podstata vynálezu spočívá dále v tom, že podvojně cyklo-tetrafosforečnany kadmato-hořečnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 800 °C, s výhodou na 1 160 °C, obsahující kationty kadmnaté a hořečnaté v molárním poměru Cd/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd} + \text{Mg})$ rovným 0,96 až 1,1, s výhodou 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením s výhodou rychlostí menší než 5 °C za vzniku produktu v podobě mikrokrytálků. Teplotu taveniny je třeba volit nad teplotou tání resp. tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Cd/Mg v rozmezí 800 až 1 160 °C. Vzájemný poměr kadmnatých a hořečnatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství hořečnatých 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd} + \text{Mg})$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $\text{C-Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 chladnutí taveniny rychlostí menší než $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, neboť se tak 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. Zvýrazňují se speciální pigmentové vlastnosti a ovlivňuje se dlouhodobá rozpustnost.

P ř í k l a d 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů kademnatých a 67,4 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při $1\text{ }200\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla ochlazena v suché atmosféře rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 167,4 g mikrokystalického produktu, který obsahuje 99,4 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kademnato-hořečnatého vzorce $\text{CdMgP}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrytality jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,200\text{ }4\text{ nm}$, $b = 0,854\text{ }5\text{ nm}$, $c = 0,994\text{ }2\text{ nm}$, $\beta = 118,46^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,896\text{ }5\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,35\text{ g/cm}^3$, teplota tání $885\text{ }^{\circ}\text{C}$ a skupenské teplo tání 155 J/g .

P ř í k l a d 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů kademnatých a 33,7 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při $1\text{ }165\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla ochlazena ve vakuu rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 188,6 g mikrokystalického produktu, který obsahuje 99,1 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kademnato-hořečnatého vzorce $\text{c-Cd}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrytality jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,218\text{ }9\text{ nm}$, $b = 0,857\text{ }4\text{ nm}$, $c = 1,021\text{ }1\text{ nm}$, $\beta = 119,03^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,933\text{ }1\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,60\text{ g/cm}^3$, teplota tání $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ a skupenské teplo tání 195 J/g .

P ř í k l a d 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů kademnatých a 101,1 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při $1\text{ }210\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazená v suché atmosféře rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 151,1 g mikrokystalického produktu, který obsahuje 99,6 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kademnato-hořečnatého vzorce $\text{c-Cd}_{0,5}\text{Mg}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrytality jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,187\text{ }9\text{ nm}$, $b = 0,841\text{ }6\text{ nm}$, $c = 0,990\text{ }4\text{ nm}$, $\beta = 118,61^{\circ}$ a objem elementární buňky je $0,869\text{ }2\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,10\text{ g/cm}^3$, teplota tání $1\text{ }090\text{ }^{\circ}\text{C}$ a skupenské teplo tání 243 J/g .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kademnato-hořečnaté vzorce $\text{C-Cd}_{2-x}\text{Mg}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících se dvěma.

2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1, vyznačený tím, že tavenina o teplotě nad 800°C , s výhodou nad 160°C , obsahující kationty kademnaté a hořečnaté v molárním poměru Cd/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Cd} + \text{Mg})$ rovným $0,96$ až $1,1$, s výhodou rovným 1 až $1,005$, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chladnutím, s výhodou rychlostí menší než 5°C , za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kademnato-hořečnatých mikrokrytalického charakteru, přičemž produkt se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace $0,05$ až 10% .