

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

266 781

(11)

(13) B 1

(51) Int. Cl.
C 01 B 25/44

(21) PV 5001-88.R
(22) Přihlášeno 12 07 88

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

(75)

Autor vynálezu

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

(54)

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-
-zinečnaté a způsob jejich přípravy

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

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých vzorce $c-Mn_{2-x}Zn_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí hodnot blížících se 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 (vzorce $c-Me_2^{II}P_4O_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $Me_{n/2}^{II}H_2P_nO_{3n+1}$). Tak tomu je také v případě manganatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý ($c-Mn_2P_4O_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany manganaté ($Mn_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$) i v případě zinečnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($Zn_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($c-Zn_2P_4O_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující dvojice 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). 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, s dvojicí dvojmocných kationtů 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-zinečnaté jako nové sloučeniny vzorce $c-Mn_{2-x}Zn_xP_4O_{12}$, 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 $c-Mn_2P_4O_{12}$, resp. o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dizinečnatý $c-Zn_2P_4O_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-zinečnaté jsou bílé (bezbarvé) látky (podle obsahu Mn až slabě růžové), hustoty se pohybují podle poměru Mn/Zn v rozmezí 3,1 až 3,5 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Mn/Zn pohybují v rozmezích 1,1778 až 1,2086 nm pro a , 0,8305 až 0,8454 nm pro b , 0,9910 až 1,0152 nm pro c , 118,83° až 119,32° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8492 až 0,9068 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-zinečnaté 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/Zn v rozmezí 800 až 950 °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-zinečnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, s výhodou nad $950\text{ }^{\circ}\text{C}$, obsahující kationty manganaté a zinečnaté v molárním poměru Mn/Zn odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Zn})$ rovným $0,96$ až $1,2$, s výhodou rovným 1 až $1,005$, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chladnutím, s výhodou rychlostí menší než $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ za vzniku produktu v podobě mikrokrystallků. Teplotu taveniny je třeba volit nad teplotou tání resp. tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Mn/Zn v rozmezí 800 až $950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzájemný poměr manganatých a zinečnatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství zinečnatých 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Zn})$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 tak se možnost jiných nežádoucích kondenzačních produktů snižuje. Produkty lze případně podle vynálezu ještě vyčistit kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, neboť podvojně cyklo-tetrafosforečnany tomuto loužení odolávají, přičemž ostatní případně vzniklé produkty do roztoku. Výhodné 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 $104,9\text{ g}$ vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých při $970\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazená v suché atmosféře rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno $204,9\text{ g}$ mikrokrystallického produktu, který obsahuje $95,3\text{ hmot. \%}$ podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-zinečnatého vzorce $\text{MnZnP}_4\text{O}_{12}$. Světle růžové mikrokrystallky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa $C 2/c$, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1910\text{ nm}$, $b = 0,8408\text{ nm}$, $c = 0,9977\text{ nm}$, $\beta = 118,90^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,8761\text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,31\text{ g/cm}^3$ a teplota tání $840\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a $52,45\text{ g}$ vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých při $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazená ve vakuu rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno $202,5\text{ g}$ mikrokrystallického produktu, který obsahuje $97,2\text{ hmot. \%}$ podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-zinečnatého vzorce $c\text{-Mn}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Světle růžové mikrokrystallky jsou v monokli-

nické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1993 \text{ nm}$, $b = 0,8452 \text{ nm}$, $c = 1,0047 \text{ nm}$, $\beta = 119,07^\circ$ a objem elementární buňky $0,8901 \text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,22 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání 890°C .

Příklad 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů mangana-
tých a 157,4 g vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých při 950°C byla ochla-
zena v suché atmosféře rychlostí 2°C/min . Bylo získáno 207,4 g mikrokystalického
produktu, který obsahuje 94,1 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu manganato-
zinečnatého vzorce $c\text{-Mn}_{0,5}\text{Zn}_{1,5}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Světlo růžové mikrokrytality jsou v monokli-
nické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1852 \text{ nm}$,
 $b = 0,8371 \text{ nm}$, $c = 0,9940 \text{ nm}$, $\beta = 118,85^\circ$ a objem elementární buňky je $0,8636 \text{ nm}^3$.
Jejich hustota je $3,40 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání 810°C .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojný cyklo-tetrafosforečnan manganato-zinečnatý vzorce $c\text{-Mn}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde
 x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma.

2. Způsob přípravy podvojných cyklo-tetrafosforečnanů podle bodu 1, vyznačený tím,
že tavenina o teplotě nad 800°C , s výhodou nad 950°C , obsahující kationty manga-
naté a zinečnaté v molárním poměru Mn/Zn odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále
obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru
 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn}+\text{Zn})$ rovným 0,96 až 1,2, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela
suché atmosféře ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší než 5°C/min za
vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-zinečnatých mikrokystalického
charakteru a produkty se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou,
sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 10 %.