



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

274 190

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 25/44

(21) PV 5998-89.X
(22) Přihlášeno 24 10 89

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 26 06 92

(75) Autor vynálezu TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE,
BENEŠ LUDVÍK ing. CSc., HRADEC KRÁLOVÉ

(54) Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltna-
to-zinečnaté a způsob jejich přípravy

(57) Řešení se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltnato-zinečnatých vzorce $c-Co_2-xZn_xP_4O_{12}$, 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 810 °C, obsahující kationty kobaltnaté a zinečnaté ve vzájemném molárním poměru Co/Zn odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5/(Co+Zn)$ rovným 0.97 až 1.08 při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů kobalt-nato-zinečnatých vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 větší-nou jednak cyklo-tetrafosforečnany a jednak vyšší lineární fosforečnany. Tak je tomu také v případě kobaltnatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatých ($\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany kobaltnaté ($\text{Co}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i v případě zinečnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany ($\text{Zn}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$) i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($\text{c-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$). Na významu nabývají podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující dvojici kationtů dvojmocných kovů. Tyto produkty nebyly s dvojicí kationtů Co^{2+} a Zn^{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 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 potom 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 - a to jako speciálních anorganických pigmentů a také pro agrochemické účely.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-nato-zinečnaté jako nové sloučeniny vzorce $\text{c-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. 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 $\text{c-Co}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$, respektive o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dizinečnatý $\text{c-Zn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-nato-zinečnaté jsou modrofialově zbarvené látky, jejichž hustoty se pohybují podle poměru Co/Zn od 3,4 do 3,5 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Co/Zn pohybují v rozmezích 1,1786 až 1,1799 nm pro a , 0,8303 až 0,8305 nm pro b , 0,9887 až 0,9910 nm pro c , 118,70° až 118,83° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8492 až 0,8504 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobalt-nato-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 Co/Zn v rozmezí 810 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 kobalt-nato-zinečnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 810 °C, s výhodou nad 1 060 °C, obsahující kationty kobaltnaté a zinečnaté v molárním poměru Co/Zn odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Zn})$ rovným 0,97 až 1,08, 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 mikrokrystallů. Teplotu taveniny je třeba volit nad teplotou tání respektive tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Co/Zn v rozmezí 810 až 1 060 °C. Vzájemný poměr kobaltnatých 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 $P_2O_5/(Co+Zn)$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné tak, jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $c-Co_{2-x}Zn_xP_4O_{12}$, jinak by vznikaly vedlejší produkty v podobě jiných typů kondenzovaných fosforečnanů a podíl hlavního produktu by se výrazně snižoval. Krysťalizaci 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 chladnutí 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 touto loužením 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 kobaltnatých a 103 g vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých při $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 203 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 96.3 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-zinečnatého vzorce $CoZnP_4O_{12}$. Modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1.1793\text{ nm}$, $b = 0.8303\text{ nm}$, $c = 0.9902\text{ nm}$; $\beta = 118.77^{\circ}$ a objem elementární buňky 0.8499 nm^3 . Jejich hustota je 3.45 g/cm^3 , teplota tání $863\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 51.5 g vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých při $1\ 080\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena ve vakuu rychlostí $20\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 201.5 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 97.5 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-zinečnatého vzorce $c-Co_{1.5}Zn_{0.5}P_4O_{12}$. Intenzivně modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1.1798\text{ nm}$, $b = 0.8303\text{ nm}$, $c = 0.9899\text{ nm}$, $\beta = 118.77^{\circ}$ a objem elementární buňky 0.8503 nm^3 . Jejich hustota je 3.41 g/cm^3 , teplota tání $920\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Příklad 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 154.5 g vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých při $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ byla chlazena v suché atmosféře rychlostí $2\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Bylo získáno 204.5 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 95.4 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-zinečnatého vzorce $c-Co_{0.5}Zn_{1.5}P_4O_{12}$. Modrofialové krystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1.1790\text{ nm}$, $b = 0.8304\text{ nm}$, $c = 0.9906\text{ nm}$, $\beta = 118.81^{\circ}$ a objem elementární buňky je 0.8498 nm^3 . Jejich hustota je 3.48 g/cm^3 , teplota tání $830\text{ }^{\circ}\text{C}$.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnato-zinečnaté jako nové sloučeniny vzorce $c\text{-Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnot blížících se dvěma.
2. Způsob výroby sloučenin podle bodu 1, vyznačující se tím, že tavenina o teplotě nad 810°C s výhodou nad 1060°C , obsahující kationty kobaltnaté a zinečnaté v molárním poměru Co/Zn odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Zn})$ rovným 0.97 až 1.08; 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 kobaltnato-zinečnatých mikrokrystallického charakteru a produkty se popřípadě vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0.05 až 10 %.