



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

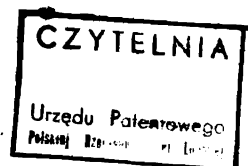
Zgłoszono: 27.07.76 (P. 191458)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13.02.78

Opis patentowy opublikowano: 31.05.1979

Int. Cl.² C01G 41/00



Twórcy wynalazku: Jacek Kościelny, Remigiusz Rudnicki

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania nowych poliwolframianów amonowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych poliwolframianów amonowych o wzorze $x(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, w którym x oznacza 5 lub 4, a y oznacza 4, 2, lub 1,75.

Związki te znajdują zastosowanie do otrzymywania amonowych brązów wolframowych, tlenków wolframu oraz metalicznego wolframu, a ponadto ze względu na silne pochłanianie amoniaku do oznaczeń analitycznych oraz ze względu na higroskopijność jako środki suszące.

Znany parawolframian amonowy o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ już od dawna poddawany był rozkładowi termicznemu w atmosferze powietrza w temperaturze około 550—600 °C, w celu uzyskania trójtlenku wolframu. Wiadomo, że w procesie tym następuje znaczny ubytek masy i zniszczenie struktury krystalicznej z powstaniem fazy bezpostaciowej, a następnie amonowego brązu wolframowego.

Jednakże mimo usilnych starań nie udało się dotąd wyodrębnić pośrednich produktów termicznego rozkładu parawolframianu amonowego, ani też ściśle określić ich składu.

Okazało się, że podczas ogrzewania parawolframianu amonowego o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, prowadzonego w ściśle określonych warunkach, powstają produkty termicznego rozkładu, które ze 100 % wydajnością można wydzielić i jednoznacznie określić.

Sposób otrzymywania nowych poliwolframianów amonowych na drodze termicznego rozkładu według wynalazku polega na ogrzewaniu w atmosferze powietrza parawolframianu amonowego o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot$

2

$5\text{H}_2\text{O}$ w cienkiej warstwie z szybkością ogrzewania do 15 °/min od temperatury pokojowej do temperatury 80 °C i/lub 130 °C i/lub 205 °C.

Według wynalazku otrzymuje się nowe związki o wzorze $x(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, w którym x oznacza 5 lub 4, a y oznacza 4, 2, lub 1,75, przy czym proces w cienkiej warstwie można ewentualnie powtarzać bez oziębiania związków powstałych w przypadku ogrzewania parawolframianu amonowego do temperatury 80 °C i/lub 130 °C.

Warunki prowadzenia procesu według wynalazku umożliwiają uzyskanie bardzo dobrego rozdziału etapów rozkładu, co pozwala na wyodrębnienie produktów powstających w poszczególnych etapach oraz ich identyfikację.

Według wynalazku parawolframian amonowy o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ rozkłada się w cienkiej warstwie i ogrzewa w atmosferze powietrza przy szybkości wzrostu temperatury 15 °/min od temperatury pokojowej do temperatury na przykład 80 °C. W procesie tym następuje ubytek masy o 0,68 %. W wyniku otrzymuje się związek o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i na tym etapie można zakończyć termiczny rozkład parawolframianu amonowego. Można też, po oziębieniu otrzymanego związku do temperatury pokojowej, proces ten powtórzyć i ogrzewać go w podanych warunkach do temperatury 130 °C i/lub 205 °C, albo też, bez oziębiania prowadzić proces dalej do temperatury 130 °C i/lub 205 °C.

Ogrzewanie sposobem według wynalazku parawolframianu amonowego do temperatury 130 °C prowadzi do otrzymania związku o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3

Związek ten, ewentualnie po oziębieniu do temperatury pokojowej, poddawany procesowi sposobem według wynalazku doprowadza, przy ogrzewaniu do temperatury 205 °C do uzyskania nowego poliolfraamianu amonowego o wzorze $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 1,75\text{H}_2\text{O}$. Związek ten można również otrzymać w podanych warunkach rozkładając poliolfraamian amonowy o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, albo też bezpośrednio z parawolfraamianu amonowego podczas jego ogrzewania do temperatury 205 °C.

Tak więc sposób według wynalazku, dzięki bardzo dobremu rozdzieleniu etapów rozkładu parawolfraamianu amonowego, umożliwia wyodrębnienie produktów powstających w poszczególnych etapach, pozwalając jednocześnie na ściśle określenie ich właściwości. Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w następujących przykładach wykonania.

Przykład I. 2g parawolfraamianu amonowego $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ogrzewa się w atmosferze powietrza w naczyniu wagowym w warstwie o grubości 1 mm przy szybkości wzrostu temperatury 1,5 °C/min od temperatury pokojowej do temperatury 80 °C. Czas ogrzewania wynosi 40 minut. Po zakończeniu ogrzewania preparat przenosi się do eksykatora nad P_2O_5 . Otrzymuje się 1,986 g poliolfraamianu amonowego o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (100 % wydajności teoretycznej). Temperatura rozkładu związku powyżej 80 °C.

Skład chemiczny: NH_3 (%) H_2O (%) WO_3 (%)
 obliczono: 5,47 5,28 89,25
 znaleziono: 5,44 5,06 89,50

Przykład II. W sposób podany w przykładzie I ogrzewa się w atmosferze powietrza w warstwie 4 mm 2g związku otrzymanego w przykładzie I od temperatury pokojowej do temperatury 130 °C. Otrzymuje się 1,978 g (100 % wydajności teoretycznej) poliolfraamianu amonowego o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i temperaturze rozkładu powyżej 130 °C.

Skład chemiczny: NH_3 (%) H_2O (%) WO_3 (%)
 obliczono: 5,51 4,08 90,41
 znaleziono: 5,43 4,03 90,54

4

Przykład III. W sposób podany w przykładzie I ogrzewa się w atmosferze powietrza w warstwie 5 mm 2g związku otrzymanego w przykładzie II. Ogrzewanie prowadzi się od temperatury pokojowej do temperatury 205 °C. Otrzymuje się 1,967g (100 % wydajności teoretycznej) poliolfraamianu amonowego o wzorze $4(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 1,75 \text{H}_2\text{O}$ i temperaturze rozkładu powyżej 205 °C.

Skład chemiczny: NH_3 (%) H_2O (%) WO_3 (%)
 obliczono: 4,50 3,42 92,08
 znaleziono: 4,42 3,32 92,26

Przykład IV. Postępowanie analogiczne jak w przykładzie II, z tym że ogrzewanie w atmosferze powietrza 2g związku prowadzi się w warstwie 3 mm do temperatury 205 °C. Otrzymuje się 1,946 g związku o wzorze i właściwościach podanych w przykładzie III.

Przykład V. 2g parawolfraamianu amonowego ogrzewa się w atmosferze powietrza w warstwie 2 mm w sposób podany w przykładzie I do temperatury 130 °C. Otrzymuje się 1,965 g poliolfraamianu amonowego o wzorze i właściwościach podanych w przykładzie II.

Przykład VI. 2 g parawolfraamianu amonowego ogrzewa się w atmosferze powietrza w warstwie 2,5 mm w sposób podany w przykładzie I do temperatury 205 °C. Otrzymuje się 1,932 g poliolfraamianu amonowego o wzorze i właściwościach podanych w przykładzie III

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania nowych poliolfraamianów amonowych o wzorze $x(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, w którym x oznacza 5 lub 4, a y oznacza 4, 2 lub 1,75 na drodze termicznego rozkładu, **znamienny tym**, że parawolfraamian amonowy o wzorze $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ogrzewa się w atmosferze powietrza w cienkiej warstwie z szybkością ogrzewania do 15 °C/min od temperatury pokojowej do temperatury 80 °C i/lub 130 °C i/lub 205 °C po czym ewentualnie powtarza się proces bez oziębiania związków powstałych przy ogrzewaniu do temperatury 80 °C i/lub 130 °C.