



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBNOVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257546

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 29. 12. 86

(24) PV 10 095-86.T

(10) Zveřejněno 17. 09. 87

(43) Vydáno 15. 02. 89

Autoři: ...

Doc. Ing. ZDENEK DOČAL, PARDUBICE

(54) Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltu-vápenaté a způsob jejich výroby

Nové podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltu-vápenaté mají vzorec $\text{C-Co}_2\text{-xCa}_x\text{P}_{40}\text{I}_{27}$, kde x je poměr od hodnot blízkých se v blízkosti do hodnoty jedna. Připraví se krystalizací v suché atmosféře, z taveniny o teplotě nad 890 °C, obsahující kationty kobaltu a vápenaté ve vzájemném molárním poměru Co/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Co}+\text{Ca})$ rovným 0,98 až 1,05, při jejím tuhnutí. Řešení se může uplatnit ve fosforečnanové technologii a vzhledem k možnému použití produktu také v pigmentařském průmyslu při přípravách barevných antikorozních nátěrů, v keramickém průmyslu při přípravě náglazurnových barev a v agrochemii při přípravě mikropřípravků.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklotetrafosforečnanů.

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 $c-Me^{II}P_4O_{12}$) a jednak vyšší lineární fosforečnany (vzorce $Me_{n/2}^{II}H_2P_nO_{3n+1}$).

Tak tomu je také v případě kobaltnatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý ($c-Co_2P_4O_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany kobaltnaté ($Co_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$). V případě vápenatých sloučenin je však uváděna existence zejména vyšších lineárních fosforečnanů ($Ca_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$), zatímco produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($c-Ca_2P_4O_{12}$) je jako chemické individuum uváděn jen málo.

Proto nabývají na významu podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující vápenaté 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 schopnost navlhlávání. Jejich termická stabilita je omezena teplotami rekrystalizace (400 až 700 °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, kdy jeden z kationtů je vápník, budou mít vlastnosti zcela jiné. Lze předpokládat, že budou takto vhodnější než vyšší lineární fosforečnany pro všechna dosud uvažovaná použití kondenzovaných fosforečnanů - a to jako speciálních anorganických pigmentů a také jako mikroprvkových hnojiv s dlouhodobou, regulovatelnou rozpustností a tím i dlouhodobou účinností.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnaté vápenaté jako nové sloučeniny vzorce $c-Co_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých nule až do hodnoty jedna. Spodní hranice pro x vyplývá z toho, že hodnoty nula nelze použít, protože by se již nejednalo o produkt podvojný, ale o čistý, jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dikobaltnatý $c-Co_2P_4O_{12}$. Horní hranice molárního obsahu vápníku - hodnoty jedna - lze dosáhnout, ale nelze ji překročit z toho důvodu, že podvojně produkty cyklo-tetrafosforečnanového typu s obsahem vápníku vyšším než odpovídá vzorci $c-CoCaP_4O_{12}$ již nelze připravit.

Podvojně cyklotetrafosforečnany kobaltnaté-vápenaté jsou intenzivně modrofialové látky, hustoty pohybující se podle poměru Co/Ca v rozmezí 3,002 až 3,393 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Jejich mřížkové parametry se podle poměru Co/Ca pohybují v rozmezích od 1,1796 až 1,2192 nm pro a , 0,8298 až 0,8525 nm pro b , 0,9898 až 1,0069 nm pro c , 118,69 až 118,78° pro úhel β a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8492 až 0,918 nm³.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany kobaltnaté-vápenaté 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/Ca v rozmezí 885 až 1 060 °C, přičemž skupenská teplota tání se pohybují v rozmezí 65 až 74,5 kJ/mol. 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 cyklotetrafosforečnany kobaltnaté-vápenaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 890 °C, s výhodou nad 1 060 °C, obsahující kationty kobaltnaté a vápenaté v molárním poměru Co/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $P_2O_5/(Co+Ca)$ rov-

ným 0,76 až 1,05, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechává ve zcela suché atmosféře či ve vakuu ztuhoval chlazením, s výhodou rychlostí menší než 10 °C, za vzniku produktu v podobě mikrokrystalů. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání, resp. tuhnutí produktů, která se pohybuje podle poměru Co/Ca v rozmezí 885 až 1 060 °C.

Vzájemný poměr kobaltnatých a vápenatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství vápenatých kationtů se může pohybovat v rozmezí od hodnot blízkých se nule až do hodnoty rovné obsahu kobaltnatých kationtů; tato hodnota však nesmí být překročena, neboť jinak by vedle podvojných cyklo-tetrafosforečnanů vznikaly i vedlejší produkty v podobě kondenzovaných fosforečnanů vápenatých.

Obsah fosforečnanových aniontů v tavenině musí odpovídat molárnímu poměru $P_2O_5/(Co+Ca)$ rovnému jedné (nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné) tak, jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $c-Co_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$; jinak by vznikaly vedlejší produkty v podobě jiných typů kondenzovaných fosforečnanů a podíl hlavního produktu by se výrazně snižoval.

Krystalizaci produktu tuhnutím a chlazením 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 a jinými anionty a nikoliv s anionty cyklo-tetrafosforečnanovými. Přitom je výhodné vést chlazení taveniny rychlostí menší než 10 °C/min, neboť tak se možnost vzniku 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 vedlejší produkty přejdou do roztoku. Výhodná koncentrace kyselin pro loužení je 0,1 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 prvků. Zvýrazňují se antikorozní účinky, což má význam pro jejich pigmentářské použití do antikorozních nátěrových hmot a ovlivňuje se výrazně jejich dlouhodobá rozpustnost, což je zase důležité pro jejich agrochemické použití. Výrazná barevnost produktů v modrofialovém odstínu při sníženém obsahu kobaltu (oproti čistému $c-Co_2P_4O_{12}$) dovoluje snížit surovinové nároky na tuto barevnou sloučeninu.

P ř í k l a d 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 91,3 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při 1 080 °C byla chlazená v suché atmosféře rychlostí 8 °C/min. Bylo získáno 191 g mikrokrystalického produktu, který obsahuje 98,9 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-vápenatého vzorce $c-CoCaP_4O_{12}$. Modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,2192$ nm, $b = 0,8525$ nm, $c = 1,0069$ nm, $\beta = 118,73^\circ$ a objem elementární buňky $0,918$ nm³. Jejich hustota je $3,002$ g/cm³, teplota tání 885 °C a skupenské teplo tání $74,5$ kJ/mol.

P ř í k l a d 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů kobaltnatých a 45,65 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při 1 070 °C byla ochlazená ve vakuu rychlostí 30 °C/min. Bylo získáno 195,5 g mikrokrystalického produktu, který obsahuje 99,2 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu kobaltnato-vápenatého vzorce $c-Co_{1,5}Ca_{0,5}P_4O_{12}$. Intenzivně modrofialové mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,1948$ nm, $b = 0,8376$ nm, $c = 0,9977$ nm, $\beta = 118,7^\circ$ a objem elementární buňky $0,8759$ nm³. Jejich hustota je $3,218$ g/cm³, teplota tání 900 °C a skupenské teplo tání $66,5$ kJ/mol.

P R E D M Ě T V Ý N Ā L E Ž U

1. Podvojný cyklo-tetrafosforečnaný kobaltito-vápenatý $c\text{-Co}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{11}$, kde x je číslo mezi od hodnoty 0,5 až nula až do hodnoty jedna.

2. Způsob přípravy sloučenin podle bodu 1 vymezený tím, že tavenina o $T = 1000$ až 1000°C Celsia, s výhodou nad 1000°C , obsahující kationty kobaltitové a vápenaté, v molárním poměru Co/Ca odpovídající vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v molárním poměru $\text{P}_4\text{O}_{11}/(\text{Co}+\text{Ca})$ rovným 0,98 až 1,05, s výhodou rovným 1 až 1,05, se ponechá ve zraťné suché atmosféře či ve vakuu ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí max. 10 $^\circ\text{C}$, za vzniku pevných cyklo-tetrafosforečnanů kobaltito-vápenatých makrokrystallického charakteru, které se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, azotovou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrací 0,1 až 10 %.