



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

257544

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 25/44

(22) Přihlášeno 29 12 86

(21) PV 10 091-86.L

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 15 02 89

(75)

Autor vynálezu

TROJAN MIROSLAV doc. ing. CSc., PARDUBICE

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

Nové sloučeniny typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-vápenatých mající vzorec $c-Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blížících se k nule až do hodnoty jedna. Připraví se krystalizací v suché atmosféře, z taveniny o teplotě nad 730 °C, obsahující kationty zinečnaté a vápenaté ve vzájemném molárním poměru Zn/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $P_2O_5 / (Zn+Ca)$ rovným 0,99 až 1,03, při jejím tuhnutí. Řešení lze uplatnit ve fosforečnanové technologii a vzhledem k možnému použití produktu také v pigmentářském průmyslu při přípravách antikorozních nátěrových hmot a v agrochemii při přípravě mikroprvkových hnojiv.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklotetrafosforečnanů.

Ze sloučenin typu kondenzovaných fosforečnanů s jedním kationtem dvojmocného kovu a s molárním poměrem oxid fosforečný (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 zinečnatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dizinečnatý ($c-Zn_2P_4O_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany zinečnaté ($Zn_{n/2}H_2P_nO_{3n+1}$). 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 málo uváděn.

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 sklony k navlhčivání. 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 daleko vhodnější než vyšší lineární fosforečnany pro všechna dosud uvažovaná použití kondenzovaných fosforečnanů - a to jako speciálních anorganických pigmentů (zejména pro antikorozi účely) a také jako mikroprvkových hnojiv s dlouhodobou, regulovanou rozpustností, a tím i dlouhodobou účinností.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že uvádí podvojně cyklotetrafosforečnany zinečnato-vápenaté jako nové sloučeniny vzorce $c-Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k 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 dizinečnatý $c-Zn_2P_4O_{12}$. 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 $c-ZnCaP_4O_{12}$ již nelze připravit.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-vápenaté jsou bílé látky, hustoty pohybující se podle poměru Zn/Ca v rozmezí 2,9 až 3,3 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Zn/Ca pohybují v rozmezích od 1,1775 až 1,2195 nm pro a, 0,8300 až 0,8488 nm pro b, 0,9926 až 1,0153 nm pro c, 118,1 až 118,7° pro úhel beta a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,851 až 0,928 nm³.

Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-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 Zn/Ca v rozmezí 730 až 810 °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 cyklotetrafosforečnany zinečnato-vápenaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 740 °C s výhodou nad 810 °C obsahující kationty zinečnaté a vápenaté v molárním poměru Zn/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $P_2O_5/(Zn +$

+ Ca) rovným 0,99 až 1,05 s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu ztuhnout chladnutím s výhodou rychlostí menší než $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ za vzniku produktu v podobě mikrokrystálků. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání resp. tuhnutí produktů, která se pohybuje podle poměru Zn/Ca v rozmezí 730 až 810°C .

Vzájemný poměr zinečnatých 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 zinečnatých 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 $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Zn}+\text{Ca})$ rovnému jedné, nebo hodnotám lišícím se jen málo od jedné, tak jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu $\text{C-Zn}_{2-x}\text{Ca}_x\text{P}_4\text{O}_{12}$, 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 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 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 podvojný cyklo-tetrafosforečnaný tomuto loužení odolávají, přičemž ostatní případně vzniklé vedlejší produkty přejdou do roztoku. Výhodná koncentrace kyselin pro loužení je 0,05 až 5 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 příslušných dvojmocných prvků. Zvýrazňují se antikorozní účinky, což má význam pro jejich pigmentářské použití do antikorozních nátěrových hmot a ovlivňuje se dlouhodobá rozpustnost, což je zase důležité pro jejich agrochemické použití.

P ř í k l a d 1

Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých a 88 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při 830°C byla chlazená v suché atmosféře rychlostí $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 188 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 95,5 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu zinečnato-vápenatého vzorce $\text{C-ZnCaP}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,2195 \text{ nm}$, $b = 0,8465 \text{ nm}$, $c = 1,0153 \text{ nm}$, $\beta = 118,1^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,928 \text{ nm}^3$. Jejich hustota je $2,9 \text{ g}/\text{cm}^3$ a teplota tání 730°C .

P ř í k l a d 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů zinečnatých a 44 g vyšších lineárních fosforečnanů vápenatých při 850°C byla chlazená ve vakuu rychlostí $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Bylo získáno 194 g mikrokrystallického produktu, který obsahuje 94,9 hmot. % podvojného cyklo-tetrafosforečnanu zinečnato-vápenatého vzorce $\text{C-Zn}_{1,25}\text{Ca}_{0,75}\text{P}_4\text{O}_{12}$. Bílé mikrokrystalky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou $a = 1,2183 \text{ nm}$, $b = 0,8500 \text{ nm}$, $c = 1,0148 \text{ nm}$, $\beta = 118,2^{\circ}$ a objem elementární buňky $0,920 \text{ nm}^3$. Jejich hustota je $3,05 \text{ g}/\text{cm}^3$, teplota tání 750°C .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany zinečnato-vápenaté vzorce $C-Zn_{2-x}Ca_xP_4O_{12}$, kde x je v rozmezí od hodnot vyšších než nula až do hodnoty jedna.

2. Způsob výroby sloučenin podle bodu 1 vyznačený tím, že tavenina o teplotě nad $740^{\circ}C$, s výhodou nad $810^{\circ}C$, obsahující kationty zinečnaté a vápenaté v molárním poměru Zn/Ca odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $P_2O_5/(Zn+Ca)$ rovným 0,99 až 1,03, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře nebo ve vakuu ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší než $3^{\circ}C/min$ za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů zinečnato-vápenatých mikrokryсталického charakteru, které se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 5 %.