

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11) 263996

(13) B1

(21) PV 1929-88.D
(22) Přihlášeno 24 03 88
(40) Zveřejněno 16 09 88
(45) Vydáno 15 07 89

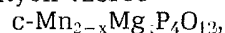
(51) Int. Cl. 4
C 01 B 25/44

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganatohořečnaté a způsob jejich výroby

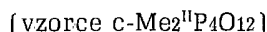
(57) Řešení se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých vzorce



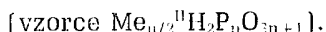
kde x je v rozmezí od hodnot blízkých se k nule až do hodnot blízkých se dvěma. Připraví se krystalizací v suché atmosféře z taveniny o teplotě nad 895 °C, obsahující kationty manganaté a hořečnaté ve vzájemném molárním poměru Mn/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$ rovným 0,91 až 1,1 při jejím tuhnutí.

Vynález se týká nových sloučenin typu podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých.

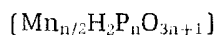
Ze sloučenin typu kondenzovaných fosforečnanů s jedním kationtem dvojmocného kovu a s molárním poměrem oxidu fosforečného (P_2O_5) k příslušnému kovu rovným jedné, jsou známy většinou jednak cyklo-tetrafosforečnany



a jednak vyšší lineární fosforečnany



Tak tomu je také v případě manganatých kondenzovaných fosforečnanů, kdy existuje jak cyklo-tetrafosforečnan dimanganatý ($c\text{-Mn}_2P_4O_{12}$), tak vyšší lineární fosforečnany manganaté

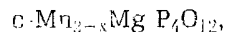


i v případě hořečnatých sloučenin, kdy existují vyšší lineární fosforečnany



i produkt s cyklickými tetrafosforečnanovými anionty ($c\text{-M}_2P_4O_{12}$). Na významu nabývající podvojně cyklo-tetrafosforečnany, obsahující hořečnaté 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, nekrytalického, 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, kdy jeden z kationtů je hořčík, 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 manganato-hořečnaté jako nové sloučeniny vzorce



kde $0 < x < 2$. 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 dimanganitý $c\text{-Mn}_2P_4O_{12}$, resp. o jednoduchý cyklo-tetrafosforečnan dihořečnatý $c\text{-Mg}_2P_4O_{12}$. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté jsou světle růžové látky (podle obsahu Mn), hustoty se pohybují podle poměru Mn/Mg v rozmezí 2,85 až 3,20 g/cm³. Mají krystalovou strukturu v monoklinické soustavě s prostorovou grupou C 2/c. Její mřížkové parametry se podle poměru Mn/Mg pohybují v rozmezích od:

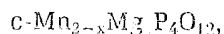
1,1749 až 1,1799 nm pro a,
0,8278 až 0,8484 nm pro b,
0,9905 až 1,0152 nm pro c,
118,87 až 119,32 pro úhel β

a objem elementární buňky se pohybuje v rozmezí 0,8433 až 0,9068 nm³. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté 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/Mg v rozmezí 895 až 1160 °C, přičemž skupenská tepla tání se pohybují v rozmezí 48,5 až 85,0 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 cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté se připraví tím způsobem, že tavenina o teplotě nad 895 °C, s výhodou nad 1160 °C, obsahující kationty manganaté a hořečnaté v molárním poměru Mn/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $P_2O_5/(Mn + Mg)$ rovným 0,96 až 1,1, 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 produktu v podobě mikrokrystallů. Teplotu taveniny je třeba volit nad bodem tání, resp. tuhnutí produktů, které se pohybuje podle poměru Mn/Mg v rozmezí 895 až 1160 °C.

Vzájemný poměr manganatých a hořečnatých kationtů v tavenině se volí podle požadavku na jejich obsah v produktu, přičemž množství hořečnatých 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 $P_2O_5/(Mn + Mg)$ rovnému jedné, nebo hodno-

tám lišícím se jen málo od jedné, tak, jak to odpovídá sumárnímu vzorci produktu:



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 přítomnosti 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 chlazení taveniny rychlostí menší, než 5 °C/min., neboť tak se možnost 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 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 fyzikálněchemické 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

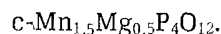
Tavenina připravená roztavením 100 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 85,62 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při 1190 °C byla chlazená v suché atmosféře rychlostí 5 °C/min. Bylo získáno 185,60 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 99,3 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-hořečnatého vzorce $\text{MnMgP}_4\text{O}_{12}$. Světlo růžové mikrokrytálky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou:

$$\begin{aligned} a &= 1,1776 \text{ nm}, \\ b &= 0,8408 \text{ nm}, \\ c &= 0,9967 \text{ nm}, \\ \beta &= 118,92^\circ \end{aligned}$$

a objem elementární buňky 0,8732 nm³. Jejich hustota je 3,02 g/cm³, teplota tání 895 stupňů Celsia a skupenské teplo tání 65,2 kJ/mol.

Příklad 2

Tavenina připravená roztavením 150 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 42,81 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při 1160 °C byla chlazená ve vakuu rychlostí 20 °C/min. Bylo získáno 192,81 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 99,0 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-hořečnatého vzorce:



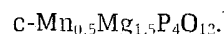
Světlo růžové mikrokrytálky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou:

$$\begin{aligned} a &= 1,1786 \text{ nm}, \\ b &= 0,8450 \text{ nm}, \\ c &= 1,0057 \text{ nm}, \\ \beta &= 119,1^\circ \end{aligned}$$

a objem elementární buňky 0,8903 nm³. Jejich hustota je 3,08 g/cm³, teplota tání 945 stupňů Celsia a skupenské teplo tání 56,3 kJ/mol.

Příklad 3

Tavenina připravená roztavením 50 g vyšších lineárních fosforečnanů manganatých a 128,4 g vyšších lineárních fosforečnanů hořečnatých při 1200 °C byla chlazená v suché atmosféře rychlostí 2 °C/min. Bylo získáno 178,2 g mikrokrytalického produktu, který obsahuje 99,6 hmot. % podvojněho cyklo-tetrafosforečnanu manganato-hořečnatého vzorce:



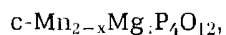
Světlo růžové mikrokrytálky jsou v monoklinické soustavě, prostorová grupa C 2/c, jejíž mřížkové parametry jsou:

$$\begin{aligned} a &= 1,1769 \text{ nm}, \\ b &= 0,8343 \text{ nm}, \\ c &= 0,9929 \text{ nm}, \\ \beta &= 118,88^\circ \end{aligned}$$

a objem elementární buňky je 0,8579 nm³. Jejich hustota je 2,95 g/cm³, teplota tání 1040 °C a skupenské teplo tání 78,0 kJ/mol.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Podvojně cyklo-tetrafosforečnany manganato-hořečnaté jako nové sloučeniny vzorce:



kde $0 < x < 2$.

2. Způsob výroby sloučeniny podle bodu 1, vyznačený tím, že tavenina o teplotě nad 895°C , s výhodou nad 1160°C , obsahující kationty manganaté a hořečnaté v molárním poměru Mn/Mg odpovídajícím vztahu $(2-x)/x$ a dále obsahující fosforečnanové

anionty v množství odpovídajícím molárnímu poměru $\text{P}_2\text{O}_5/(\text{Mn} + \text{Mg})$ rovným 0,96 až 1,1, s výhodou rovným 1 až 1,005, se ponechá ve zcela suché atmosféře ztuhnout chlazením, s výhodou rychlostí menší, než $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ za vzniku podvojných cyklo-tetrafosforečnanů manganato-hořečnatých mikrokrytalického charakteru, které se případně vyčistí loužením kyselinou chlorovodíkovou, sírovou, dusičnou nebo fosforečnou, s výhodou hmotnostní koncentrace 0,05 až 10 %.