



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

209 584

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 18. 04. 80
(21) PV 2724-80

(51) Int. Cl.³ C 01 G 23/00

(40) Zveřejněno 27. 02. 81
(45) Vydáno 15. 02. 82

(75)

Autor vynálezu **HOFFMANN OLDŘICH ing. CSc., BRNO**

(54)

Způsob výroby die-xalatooxetitaniditanu amonného

Vynález se týká způsobu výroby die-xalatooxetitaniditanu amonného. Čistý die-xalatooxetitaniditan amonný je navrhován jako víceúčelový primární standard. Dá se připravit z chloridu titaničitého a kyseliny šťavelové, je chemicky stálý a má velkou molekulovou váhu. Hodí se nejen jako titaničitý standard pro přípravu základních roztoků prostých alkálií, nýbrž i jako šťavelanový standard pro oxidimetrii. Další význačnou možností uplatnění oxalatokomplexu je jako primární standard v permanganato - a cerimetrii, kde svou velkou ekvivalentovou hmotností (73,51) dokonce předčí dosavadní základní látky na bázi šťavelanové. Může být i výchozí surovinou pro přípravu výsoce čistého kysličníku titaničitého, případně titaničitanů některých dvojmetných kovů významně se uplatňujících v elektrotechnice pro své dielektrické a piezoelektrické vlastnosti.

Vynález se týká způsobu výroby dioxalatooxotitaničitanu amonného $(\text{NH}_4)_2 \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Při studiu extrakčních rovnovah čtyřmocného titanu je vhodné pracovat se základním roztokem titaničité soli v prostředí chloristanu. Žádný z dosavadních primárních standardů nesplňoval beze zbytku požadavky kladené na rychlost a spolehlivost přípravy bez nutnosti dodatečné kontroly obsahu titanu v roztoku, který nadto nesměl obsahovat draselné ionty. Pozornost byla proto věnována jiným sloučeninám čtyřmocného titanu vyznačujícími se přesně definovaným složením, z nichž jako nejslibnější se jevila zatím málo prostudovaná amonná sůl kyseliny dioxalatooxotitaničité v dalším jen oxalatotitaničité, $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Je známo, že komplexní oxalatotitaničitý ion $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$, vytváří řadu solí, z nichž ve vodě rozpustné jsou soli alkalických kovů a sůl amonná. Zatím se podařilo izolovat v krystalické formě jen sůl draselnou a amonnou rozpouštěním hydroxidu titaničitého v ekvimolární směsi šťavelanu příslušného kationtu a kyselinou šťavelovou odpařením roztoku. Jiný způsob, vhodný však jen pro přípravu draselné soli, vychází z titaničitanu draselného, který se rozpouští v kyselině šťavelové.

Tyto jediné popsané metody mají řadu nevýhod. Pro reakci potřebný hydroxid titaničitý se dá připravit pouze hydrolysou titaničitých solí při pH nižším než 5. Bylo zjištěno, že sediment získaná při vyšším pH se již nerozpouští v kyselém roztoku šťavelanu alkalického nebo amonného. Způsob přípravy reaktivního hydroxidu titaničitého a jeho amorfni charakter jasně naznačují obtíže spojené s jeho izolací, promýváním a pozdějším dodržováním správné stechiometrie při reakci se šťavelanem. Obě soli jsou velmi dobře rozpustné ve vodě a vylučují se z koncentrovaných roztoků jen velmi zvolna ve tvaru velkých hrubých krystalů. Proto je účinnost čištění velmi malá a značná část použitého materiálu se ztrácí. Velmi obtížné je rovněž uvolňování krystalů z krystalizační nádoby. Bylo zjištěno, že amonná sůl oxalatotitaničitého komplexu má všechny vlastnosti primárního standardu.

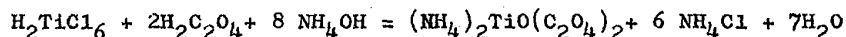
Výše uvedené nevýhody nemá způsob výroby dioxalatooxotitaničitanu amonného, vycházející ze snadno dostupných surovin podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se k vodnému roztoku čistého chloridu titaničitého a koncentrované kyseliny chlorovodíkové přidá dihydrát kyseliny šťavelové a směs se zahřívá ve vodní lázni, po rozpouštění a přidavku indikátoru thymolové modře se směs za intenzivního míchání neutralizuje koncentrovaným hydroxidem amonným, který se přidává rychlostí, která je nutná pro rozpouštění vznikající bílé sedimenty, přičemž v závěru neutralizace se hydroxid amonný přidává v rozředění s vodou v poměru 1:1 až růžové zbarvení indikátoru přejde na žluté, načež se směs po úplném vyjasnění za horka přefiltruje a k filtrátu se přidá etanol v množství rovném 1/3 až 1/2 objemu filtrátu, načež se roztok ochladí a ponechá rušeně krystalovat a vyloučené krystalky se po rozmíchání odsají a promyjí ochlazeným ethanolem, zředěným vodou v poměru 2:5 a nechají sušit na vzduchu za normální teploty, načež se dvojí krystalizací v prostředí stejné zředěného ethanolu získá dioxalatooxotitaničitan amonný o čistotě, vyjádřené obsahem chloridů menším než 0,001 %.

Výhodou způsobu podle vynálezu je, že chemicky čistý dioxalatooxotitaničitán amonný se hodí především pro přípravu základních roztoků čistých titaničitých solí, jež se uplatňují jak při studiu rovnováh v roztocích, tak při různých metodách stanovení titanu (fotometrie, odměrná analýza). Roztoky jsou prosté alkalických solí, neobsahují zbytečný přebytek kyseliny a vzhledem k zaručené stechiometrii výchozí soli nevyžadují dodatečnou kontrolu obsahu titanu jinými metodami. Další význačnou možností uplatnění oxalatokomplexu je jako primární standard v permanganato- a cerimetrii, kde svou velkou ekvivalentovou hmotností (73,51) dokonce předčí dosavadní základní látky na bázi šťavelanové.

Nepřítomnost alkálií a úplný tepelný rozklad již při 300 °C naznačují i další možnost využití tohoto oxalatokomplexu, např. pro velmi jednoduchou přípravu vysoce čistého kysličníku titaničitého, příp. titaničitanů některých dvojmocných kovů (Ba, Sr a pod.), jejichž monokrystaly mají význačné dielektrické a piezoelektrické vlastnosti a uplatňují se v elektrotechnice a při měření vysokých teplot.

Příklad

Postup výroby dioxalatooxotitaničitanu amonného lze vyjádřit rovnicí



Ke 120 ml roztoku, který obsahuje 38 g čistého chloridu titaničitého (0,2 molu) a 50 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové ($\rho = 1,19$), se přidá 53 g dihydrátu kyseliny šťavelové (0,42 molu) a směs se zahřívá na vodní lázni. Po rozpuštění se k roztoku přidá malé množství indikátoru thymolové modře a za intenzivního míchání se neutralizuje asi 110 ml 25 %ního amoniaku. Amoniak se přidává tak rychle, jak se vznikající bílá sedimentační hmota rozpouští; posledních 10 až 15 ml je nejlépe přidávat po kapkách a po zředění vodou 1:1. Roztok se neutralizuje tak dlouho, až růžové zbarvení indikátoru přejde na žluté. Směs se pak dále zahřívá do úplného vyjasnění, za horka se přefiltruje a k filtrátu přidá 1/3 až 1/2 objemu etanolu. Množství alkoholu je třeba zvolit takové, aby nevznikla druhá kapalná fáze. Vytvoří-li se, zruší se několika kapkami vody. Roztok se pak ochladí a ponechá rušeně krystalovat. Vyloučené drobné krystalky se po rozmíchání odsají a promyjí chladným etanolem zředěným vodou 2:5 a nechají sušit na vzduchu za normální teploty. Surový dioxalatooxotitaničitán amonný se vyčistí tak, že se za tepla rozpustí ve stejném hmotnostním množství vody a po případné filtraci se k horkému roztoku přidá za míchání tolik etanolu až se vytvoří druhá kapalná fáze (přibližně polovina objemu vody použité k rozpouštění). Směs se pak opět zhomogenizuje několika kapkami vody, ochladí a sůl nechá rušeně vykrystalovat. Odsáté krystaly monohydrátu se dvakrát promyjí chladným zředěným etanolem (2:5) a suší se na vzduchu za normální teploty. Výtěžek čisté soli $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ činí po dvojím překrystalování 65 % (počítáno na výchozí chlorid titaničitý); odpařením matečných louhů, přidávkou alkoholu a novým překrystalováním lze celkový výtěžek čistého produktu zvýšit až na 85 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby dioxalatooxotitaničitánu amonného $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vyznačující se tím, že se k vodnému roztoku čistého chloridu titaničitého a koncentrované kyseliny chlorovodíkové přidá dihydrát kyseliny šťavelové a směs se zahřívá ve vodní lázni, po rozpuštění a přidavku indikátoru thymolové modře se směs za intenzivního míchání neutralizuje koncentrovaným hydroxidem amonným, který se přidává rychlostí, která je nutná pro rozpuštění vznikající bílé sedimenty, přičemž v závěru neutralizace se hydroxid amonný přidává v rozředění s vodou v poměru 1:1 až růžové zbarvení indikátoru přejde na žluté, načež se směs po úplném vyjasnění za horka prefiltruje a k filtrátu se přidá etanol v množství rovném $1/3$ až $1/2$ objemu filtrátu, načež se roztok ochladí a ponechá rušeně krystalovat a vyloučené krystalky se po rozmíchání odsají a promyjí chladným ethanolem, zředěným vodou v poměru 2:5 a nechají sušit na vzduchu za normální teploty, načež se dvakrát rekrystalizují v prostředí stejně zředěného ethanolu.