

KONDENSIERTE PHOSPHATE ALS SPEZIELLE ANORGANISCHE PIGMENTE

D. BRANDOVÁ and M. TROJAN⁺

Lehrstuhl für Technologie der Anorganischen Chemie

Lehrstuhl für Chemische Technologie,
532 10, Pardubice, Czechoslovakia

Eingegangen den 7 März 1988

Vorgelegt von Prof. Dr. E. Pungor

Abstract

Synthesis and examination of special pigments prepared by reactions of condensed phosphates with bivalent metals. Application of different analytical methods to their examination. The thermal methods give the most serviceable informations concerning reaction mechanism and products.

Spezielle Pigmente [1] sind pulverförmige Stoffe, die spezielle Eigenschaften haben, wie z. B. hohe thermische Stabilität, antikorrosive, luminöse Eigenschaften ew. metallische oder perlenähnliche glänzende Gestalt. Unter spezielle anorganische Pigmente zählt man auch deswegen gewisse keramische, antikorrosive, glänzende Luminiscenz- und Emailpigmente.

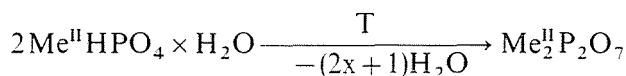
Es gibt verhältnismäßig sehr wenige anorganische Pigmente (Verbindungen), die solche Eigenschaften haben, und den hohen Anforderungen in der Verwendung entsprechen. In den letzten Jahren haben wir auch die Möglichkeit der Ausnützung der kondensierten Phosphate für solche Zwecke untersucht. Am Anfang war es nur für keramische und anschließend auch für antikorrosive Zwecke. Wir dürfen heute behaupten, daß es gelungen ist, Pigmente auf kondensierter Phosphatbasis für keramische Zwecke weiterhin antikorrosive Pigmente (bisher die größte Zahl), und Lumineszens- und Perlpigmente zu synthetisieren. Es hat sich nämlich gezeigt, daß eine ganze Reihe von kondensierten Phosphaten eine sehr hohe thermische Stabilität aufweisen und einige von ihnen auch ausdrücklich farbig sind. Weitere sind schon durch ihre Zusammensetzung als antikorrosive Pigmente vorausbestimmt. Andere können wegen der Bedingungen bei der Vorbereitung und ihrer Struktur, bei der Synthese von Luminophoren eingesetzt werden.

⁺ Die Untersuchungen wurden teilweise am Lehrstuhl für allgemeine und analytische Chemie der Technischen Universität Budapest ausgeführt. Wir danken Frau J. Simon und Herren F. und J. Paulik und M. Arnold für ihr Entgegenkommen.

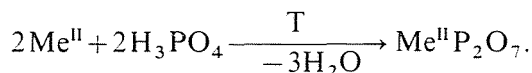
Von den drei Grundtypen der kondensierten Phosphate [2], d. h. linearen, zyklischen und räumlichen, beschäftigen wir uns mit Synthese und Verwendung der linearen und zyklischen kondensierten Phosphate [3]. Es geht vor allem um Diphosphate, höhere lineare kondensierte Phosphate und von den Zyklischen um die Zyκλο-tetraphosphate. Unsere Aufmerksamkeit haben wir auf zweiwertige Metalle gerichtet, auf einer Seite auf s. g. farbige Metalle wie Mn, Co, Ni, Zn, Cu und auch Fe, auf anderer Seite auf Metalle der alkalischen Erden wie Ca, Mg, Ba, die wesentlich billiger sind. Zur Zeit haben wir diesen Kreis um einige dreiwertige Metalle — Al, Cr, Fe — erweitert.

Kondensierte Phosphate werden ausschließlich durch thermisches Verfahren bereitet, das bedeutet durch Dehydratation der Ausgangs-Hydrogen- und Dihydrogenphosphate oder durch die Reaktion einer Verbindung des zweiwertigen Metalls — eines Oxids oder einer Verbindung mit flüchtigem Anion — und der Phosphorsäure im passenden Molverhältnis: Metall/P.

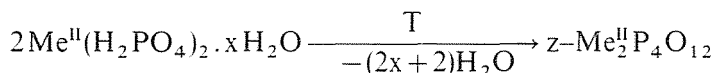
Die Synthese eines Diphosphates und eines Zyκλο-tetraphosphates des zweiwertigen Metalls verläuft



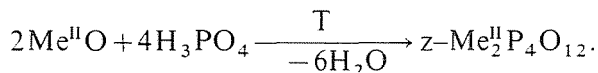
— aus der Mischung mit molarem Verhältnis Metall/ $\text{P}_2\text{O}_5 = 2$



Die Synthese eines Zyκλο-tetraphosphates — aus Dihydrogenphosphaten



— aus der Mischung mit molarem Verhältnis Metall/ $\text{P}_2\text{O}_5 = 1$



Dieses thermische Verfahren scheint aus dem technologischen Gesichtspunkt am perspektivsten zu sein, wenn auch vom Ziel gewünschtes Produkt in reiner Form und genügender Ausbeute zu erreichen, es hier eine ganze Reihe von Fragen, die gelöst sein sollen, gibt. Es kommen hier viele Faktoren zur Geltung, die das Ergebnis der Synthese beeinflussen. Beim Verlauf der Kondensationsreaktionen muß man die Wirkung aller dieser Faktoren kennen und diese passend ausnützen.

Neben dem Molarverhältnis $\text{MeO}/\text{P}_2\text{O}_5$ in der Ausgangsverbindung bzw. Gemisch, das für Bildung bestimmter Art des kondensierten Phosphates entscheidend ist, sind die Größen der Kationen und ihrer Ladung, die

Möglichkeiten der Koordination und bei dem thermischen Verfahren noch die Temperaturen und die Kalzinationszeiten sehr wichtig. Dabei kommt zur Geltung auch die Geschwindigkeit der Aufheizung weiterhin der Wasserdampfdruck im Raum des Kalzicates. Durch Ausnützung aller dieser Faktoren, bzw. noch mit Hilfe der Keime des gewünschten Produktes, versuchten wir den Gang der Kondensationsreaktionen in gewünschter Richtung zu beeinflussen.

Neben einer hohen Stabilität haben diese Produkte sehr gute luminöse Eigenschaften, besonders das mit Zerkon und Mangan aktivierte Kalziumprodukt, das eine ausdrückliche Emission von gelbgrünem Licht aufweist und besonders geeignet ist für Anwendung für Kathodenlumineszenz [4, 5].

Weitere Gruppe der kondensierten Phosphate stellen „farbige“ Pigmente mit großer thermischer Stabilität dar [6], die für hochthermische Zwecke, einschließlich Keramik benützt werden können. Hierher gehören z. B. Dikobalt(II)-zyklo-tetraphosphat [7, 8] und Dikobalt-diphosphat [9], die blauviolette Farben haben und Dinickel(II)-zyklo-tetraphosphat [10, 11] welches gelbgrün ist. Als besonders vorteilhaft zeigt sich das Kobaltprodukt, als s. g. Glasurfarbe für einige Glasurarten, die im Vergleich mit den bisherigen Farben in diesem Farbton die auf Kobaltoxiden beruhen, bei gleicher Farbigkeit (bzw. Ausfärbungsvermögen) fast dreimal kleinere Menge von defizientem Kobalt enthalten [12]. Darüber hinaus versuchten wir den Anteil dieses Elementes durch Bereitung der binären Produkte zu vermindern. In diesen Produkten ist Kobalt zur Hälfte durch billiges Kalzium ersetzt, das Farbigkeit oder Stabilität des Produktes nicht beeinflusste [13, 14].

Wie es schon erwähnt wurde hat man eine weitere Gruppe der speziellen anorganischen Pigmente auf kondensierte Phosphatbasis, nämlich die der glänzenden Perlpigmente herzustellen versucht. Es handelt sich hier um Pigmente, deren Teilchen eine s. g. Sandwichform haben, zwei Schichten der kondensierten Phosphate mit Glimmermikroteilchen auf jeder Seite. In dieser Richtung studieren wir die Anwendung von farbigen Zyklotetraphosphaten und Ni, Co und deren binären Produkte mit Ca oder Mg [15, 16]. Die letzte, größte, und unserer Meinung nach, die bedeutendste Gruppe mit der wir uns beschäftigen, stellen kondensierte Phosphate als antikorrosive Pigmente dar. Für ihre Verwendung zu diesen Zwecken sind wir aus der Voraussetzung ausgegangen, daß diese Stoffe im Vergleich mit einfachen Phosphaten, die als antikorrosive Pigmente verwendet werden, zwei- bis dreimal größeren Anteil an Phosphorkomponente enthalten.

Ein weiterer Vorteil ist ihre thermische und chemische Stabilität, welche ihre Anwendung in aggressiver Umgebung auch bei hohen Temperaturen ermöglichen.

Analytische Methode der kondensierten Phosphate

Eine sehr wichtige Rolle bei der Verfolgung und Bestimmung der Bedingungen der Synthese von kondensierten Phosphaten mittels des thermischen Verfahrens bedeuten die analytischen Methoden. Die Analytik der kondensierten Phosphate ist aber keine einfache Sache. Es ist noch eine Reihe von Problemen zu lösen.

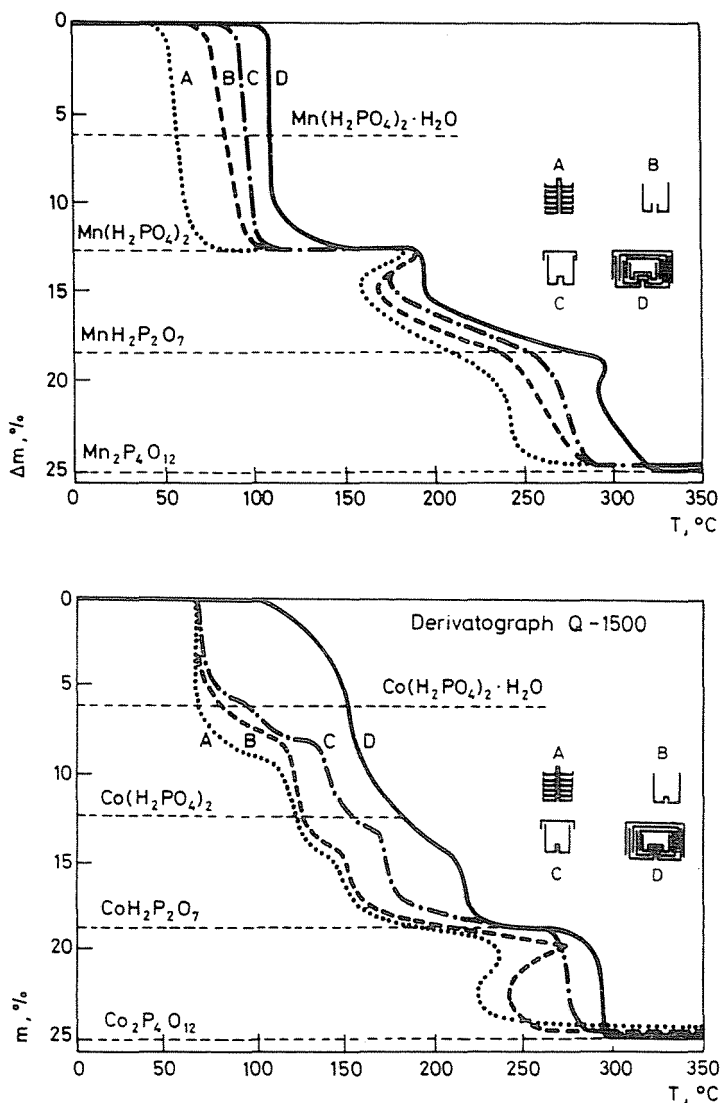


Abb. 1. Kurven $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unter quasi-isothermisch-isobarischen Bedingungen

Die Methoden, die wir für Beurteilung der Reaktion und Eigenschaften der kondensierten Phosphate anwenden, reiht man meistens unter IMA-Methoden ein. Wir benützen vor allem die Methoden der thermischen Analyse [17], weiter die röntgenographische Diffraktionsanalyse [18], IR-Spektroskopie [19], Chromatographie [20] und Extraktionsmethoden mit Hilfe verschiedener flüssiger Lösungen [21]. Weiterhin Hochtemperaturmikroskopie [22], NMR [22], Raman-Spektroskopie [22], Messen der Fluoreszenz [23] und neu auch die photoakustische Spektroskopie [24] und Enthalpiometrie [25].

Die wichtigste Methode unter diesen ist die thermischen Analyse bei der Forschung der Synthese der kondensierten Phosphate. Bisher handelte es sich dabei um dynamische nichtisothermische Analyse mit näher nicht spezifizierten Druckverhältnissen. In Zusammenarbeit mit der thermischen Gruppe des Lehrstuhls für allgemeine und analytische Chemie der T. U. Budapest griffen wir zur Methode der Q-Teste [26]. Diese quasi-isothermisch-isobarische Bedingungen ermöglichen viel genauer die Bedingungen der Synthese der kondensierten Phosphaten zu definieren. Die so gewonnene TA Kurven sind in Abb. 1 dargestellt. Neben der genauen Bestimmung der Temperaturen der einzelnen Vorgänge, ist es uns gelungen, den bedeutenden Einfluß des Wasserdampfdrucks auf den Reaktionsverlauf, vor allem seinen direkten Einfluß auf die Ausbeute der Kondensationsreaktion zu bestimmen. Es zeigte sich z. B., daß bei höherem Wasserdampfdruck (wenn er fast gleich dem atmosphärischen Druck wird, d. h. 100 kPa) die Kondensationsreaktionen bei den Zyκλο-tetraphosphaten fast quantitativ verlaufen. Bei niedrigerem Wasserdampfdruck kommt es im Gegenteil zu unerwünschten Reaktionen, durch welche die Zwischenprodukte (in diesem Fall $\text{MeH}_2\text{P}_2\text{O}_7$) teilweise unter Freimachung der Phosphorsäurekomponente gespalten werden. Diese

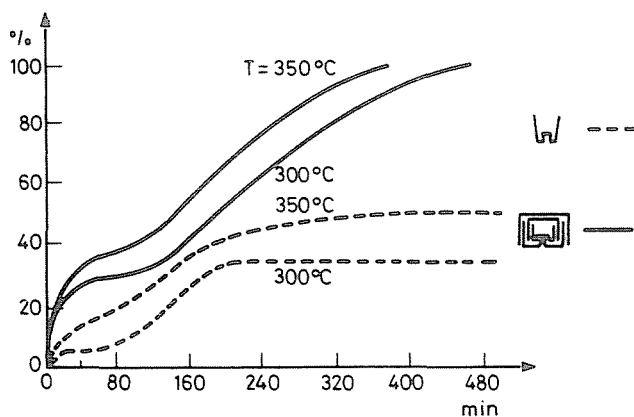


Abb. 2. Reaktionstufe der Kalzinate $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei der Entstehung der Zyκλο-tetraphosphate bei verschiedenen Temperaturen $T = 300^\circ\text{C}$ (350°)

kondensiert dann selbständig in die höhere Polyphosphorsäuren, das die Ausbeute des Hauptproduktes (Zyklotetraphosphate) vermindert [27, 28]. Das zeigt Abb. 2, wo die Reaktionsstufen der Kalzinate $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Entstehung der Zyκλο-tetraphosphate bei verschiedenen Temperaturen dargestellt sind, bei sich dem atmosphärischen Druck nähernden Wasserdampfdruck [29].

Mittels der TA-Methoden ist es uns gelungen, den Einfluß der Anwesenheit des Wasserdampfes auf den Verlauf der Kondensationsreaktion auch beim Schmelzen einiger Produkte, besonders Zyκλο-tetraphosphate zu untersuchen.

Was diese Frage betrifft, darüber gibt es in der Literatur genug Unklarheiten. Einige Autoren haben angeführt, daß dieses Schmelzen kongruent verläufe, andere wieder schrieben unkongruent. Uns ist es gelungen mittels der TA zu bestätigen, daß die Schmelzart von der Anwesenheit bzw. Abwesenheit des Wasserdampfes im Schmelzraum abhängt. Hier handelt es sich nicht um den Dampfdruck, der in kPa angegeben wird, doch um Wasserspuren in der Atmosphäre über die Schmelze des Zyκλο-tetraphosphates, die dazu genügen, daß es zum Zerspalten der Zyκλο-tetraphosphatzyklen und anschließend zur Kondensation in die Ketten der linearen Phosphate kommt [6]. Die Endungen dieser Ketten ermöglichen eben Aufnahme von Molekülen des anwesenden Wassers. Der Derivatograph ermöglicht die Messung unter solchen Bedingungen nicht mehr. Deswegen wurde in Zusammenarbeit mit der Lomonosow Universität in Moskau das Gerät

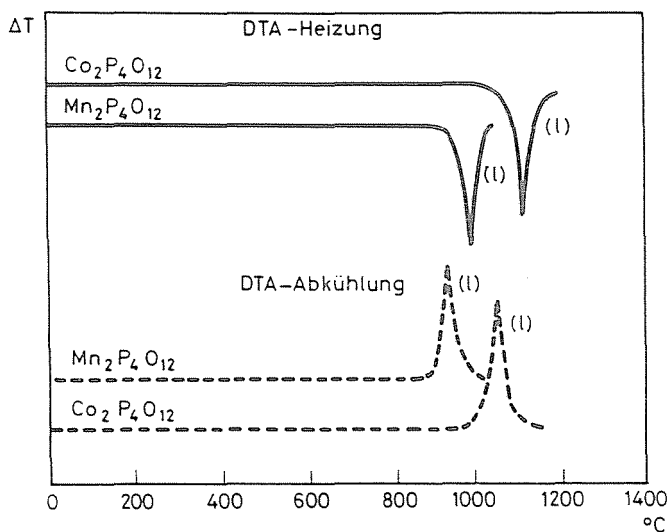


Abb. 3. DTA Kurven mit endothermischen Effekten des kongruenten Schmelzens (Hochtemperaturgerät VDTA 8M.2 sowjetischer Herkunft)

sowjetischer Herkunft (Hochtemperaturgerät VDTA SM 2) benützt. Dieses ermöglicht das DTA-Messen bei hohen Temperaturen, entweder im hohen Vakuum (10^{-5} mm Hg) oder in einer anderen Atmosphäre, die genau definiert wird.

Im Abb. 3 sind DTA-Kurven dargestellt, die mit Hilfe dieses Gerätes gewonnen wurden und zwar mit endothermischen Effekten des Schmelzens (und entsprechenden exothermischen Effekten der Erstarrung) der Zyklo-tetraphosphate Di-Co im Vakuum, wenn das Schmelzen kongruent verläuft.

In Abb. 4 sind DTA-Kurven, die bei Anwesenheit von feuchtem Helium aufgenommen wurden, wenn die Zyklo-tetraphosphate in lineare Phosphate durch nicht kongruentes Schmelzen übergehen [30]. Dieses Produkt hat einen amorphen glasartigen Charakter weshalb an der DTA-Kurve des Kühlens keine Effekte seiner Erstarrung zu sehen sind, was bei Gläsern ein oft es Phenomen ist. Die TA-Methode hat auch bestätigt, daß durch wiederholte Aufheizung dieses glasartigen Produktes zu seiner Rekrystallisation [31] unter wiederholter Bildung von Zyklo-tetraphosphaten kommt, das durch den ausdrücklichen exothermischen Effekt dieses Verlaufes dokumentiert wird

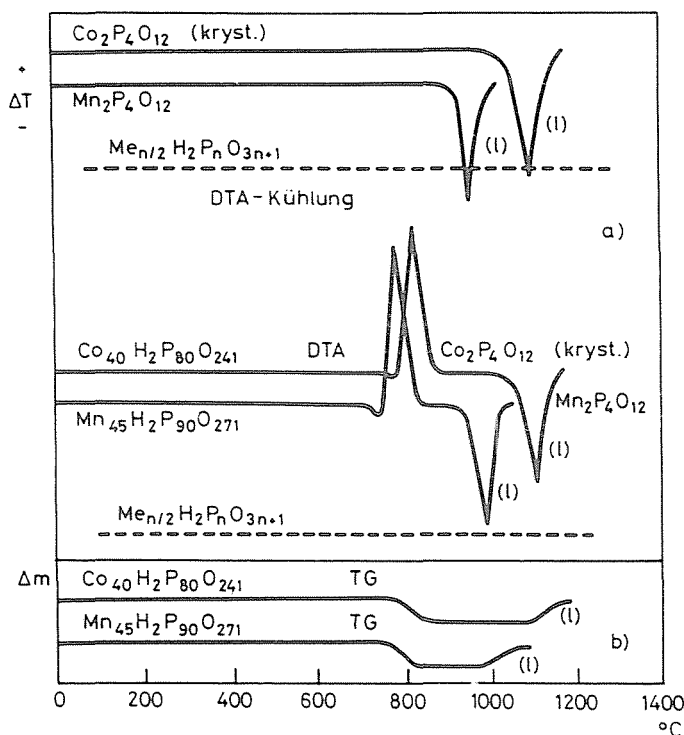


Abb. 4. a) DTA-Kurven $\text{Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Me}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (Me = Mn, Co) bei Anwesenheit von feuchtem Helium (100 kPa), Wasserdampfhaltig, 2 mg H_2O pro liter He, Gerät VDTA 8M 2
b) TG-Kurven $\text{Me}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ in Ar Atmosphäre, Gerät Derivatograph Q-1500 D

(Abb. 4). Zur Identifikation der Zwischenprodukte und Produkte der Kondensationsreaktionen der Synthese der kondensierten Phosphate und auch bei ihrer thermischen Umwandlung, benützen wir an unserem Lehrstuhl IMA-Methoden. Die Mehrheit der Autoren, die sich mit dieser Problematik beschäftigen, gehen vor allem aus der Chromatographie und zwar Papier- und Dünnschichtchromatographie aus [20]. Bei uns hat sich diese Methode auch bewährt, wenn auch nicht perfekt.

Die Ursache liegt darin, daß die Mehrheit unserer Synthesen der kondensierten Phosphate zu den Zyκλο-tetraphosphaten gehört. Diese Produkte sind sehr schwer löslich, d. h. es ist sehr schwer sie für chromatographische Zwecke in Lösung zu bringen [32]. Hierzu müssen nämlich zwei Bedingungen erfüllt werden. Erstens, dieses Lösen muß genügend quantitativ sein, d. h. es darf nicht zum hydrolytischen Abspalten der Anionen kommen und zweitens, das Lösen soll genügend schnell sein.

Für Erfüllung der ersten Bedingung hat sich die Anwendung von 3%-iger EDTA Lösung bewährt. Ihr pH wird bei 7—8 gehalten. Dies ermöglicht die Überführung der kondensierten Phosphate mit niedrigeren Kondensationsstufen in die Lösung ohne die hydrolytische Spaltung. Das Lösen verläuft aber sehr langsam und im Falle der Zyκλο-tetraphosphate der zweiwertigen Metalle, die uns vor allem interessieren, dauert es mehrere Wochen. Man kann also diese Methode nicht für schnelle Bestimmungen des Charakters der Produkte verwenden.

Wir haben uns deshalb auf weitere Methoden konzentriert, die das Überführen der Produkte in Lösung nicht benötigen. Hierzu hat sich die Methode der IR-Spektroskopie [22] und röntgenographischen Diffraktionsanalyse [18] bewährt. Zur Zeit besitzen wir schon eine Sammlung von Diffraktogramme und IR-spektren der meisten kondensierten Phosphate mit niedrigeren Kondensationsstufen. Es hat sich bestätigt, daß die Zyκλο-tetraphosphate isostrukturell sind. Die intensivste Diffraktionslinie entspricht dem Wert d_2 , die im Bereich 2,91—3,12 Å liegt und zwar je nach dem Halbdurchmesser des Kationes des zweiwertigen Metalls (es wächst im angeführtem Intervall vom kleinsten Cu zum größten Cd) (Abb. 5). Diese Linie dient dann zuverlässig zur schnellen Identifikation der Produkte des Zyκλο-tetraphosphates. Ähnlich ist es bei der IR-Spektroskopie, wo es sich gezeigt hat, daß der zyklischen P—O—P Bindung das Absorptionband bei der Wellenlänge um 700 nm entspricht. Im Falle dieser Methode hat es sich bewährt (im Gegensatz zu den meisten Literaturangaben bei denen man die Proben in KBr-Tablette preßt), die Methode der Applikation der Probe in Nujol.

Die Methode der röntgenographischen Diffraktionsanalyse und IR-Spektroskopie hat sich für schnelle Identifikation der Produkte der kondensierten Phosphate bewährt. Zur quantitativen Bestimmung eines bestimmten Typ des Produkts im Kalzinat genügt es aber nicht. In der Literatur wird zu

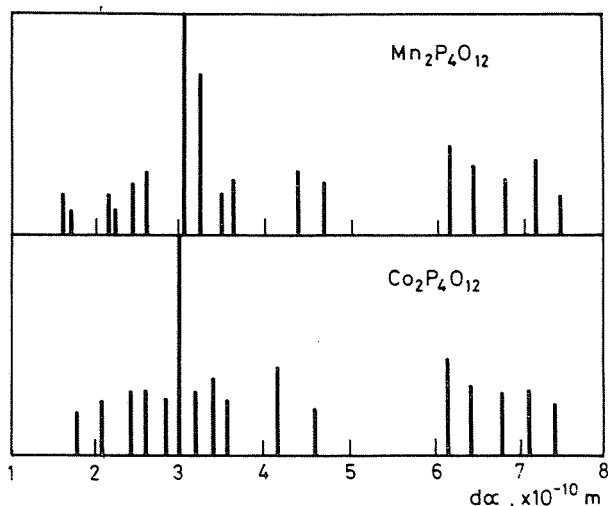


Abb. 5. Diffraktogramme $\text{Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Co}$) mit der intensivsten Diffraktionslinie

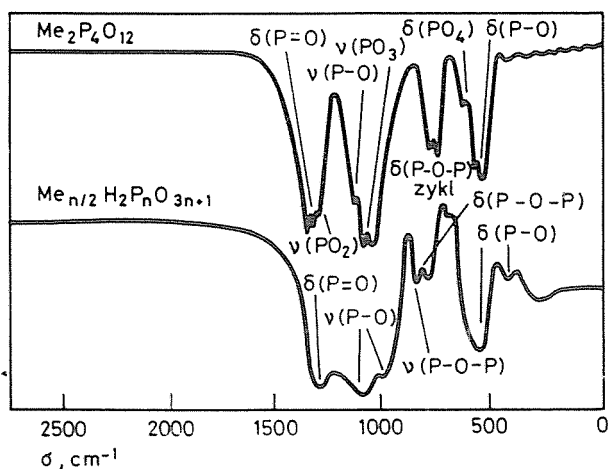


Abb. 6. IR-Spektren $\text{Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Me}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$

diesem Zweck eine chromatographische Methode verwendet. Diese Methode kann man mit Erfolg zur Analyse der kondensierten Phosphate alkalischer Metalle verwenden, für unsere Zwecke, d.h. Analyse der kondensierten Phosphate zweiwertiger Metalle hat sich diese Methode nicht bewährt. Deshalb haben wir andere schnellere quantitative Analysenarten gesucht. Wir haben zu diesem Zweck eher die schlechte Löslichkeit einiger Produkte, besonders die der Zyklotetraphosphate ausgenutzt. Es hat sich gezeigt, daß sich bei saurer Extraktion der thermischen Produkte der kondensierten

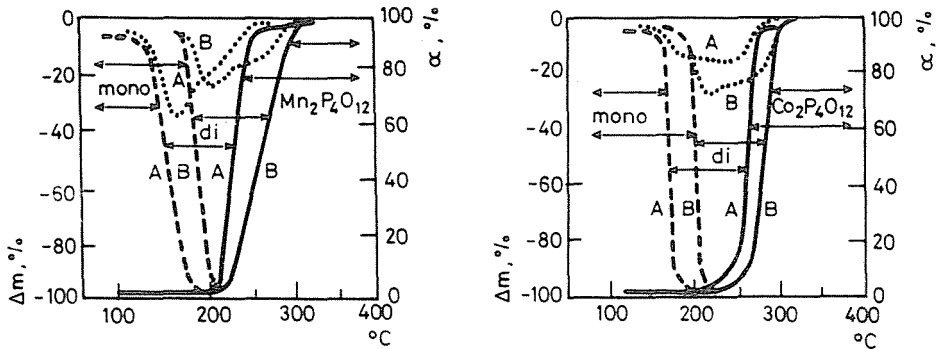


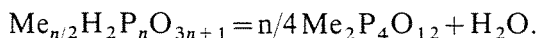
Abb. 7. Extraktionsmethode der Mn(II) und Co(II) Kalzinate Gewichtsverlust der Zwischenprodukten bei der Extraktion mit (---) Wasser, (.....) Azeton, (—) 0,3 HCl (α — Reaktionstufe der Entstehung $\text{Me}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$)

Phosphate alle einfachen Phosphate und auch lineare kondensierte Phosphate ziemlich schnell lösen, hingegen die Zyko-tetraphosphate nicht. Wir haben eine solche Konzentration der Chlorwasserstoffsäure gefunden (die zu diesem Zweck die beste ist) bei welcher sich in vernünftiger Zeit (bei Raumtemperatur) lineare und einfache Produkte lösen, die Zyko-tetraphosphate dagegen nicht. Diese Konzentration liegt im Bereich 0,1—0,7 M HCl, bezüglich genügender Geschwindigkeit (1—2 Std), eine Konzentration von 0,3 M HCl am passendsten [21, 33]. Heutzutage benützen wir diese Methode zur Bestimmung des Gehaltes von Zyko-tetraphosphaten in Produkten der Kalzination (Abb. 7). Bei dem Suchen passender Lösungsmittel für Extraktionsanalysen hat es sich gezeigt, daß es geeignet ist, Azeton oder MEK (Butanon) anzuwenden, mit Hilfe deren kann man gut die Existenz des Dihydrogendiphosphates (sauren Diphosphaten) in Produkten der Kalzination feststellen. Aus diesem Zwischenprodukt kann man mittels dieser organischen Lösungsmittel einen Teil der Phosphatkomponente extrahieren, so daß sich ihre Existenz bei der Extraktion durch Massenverlust bestätigt (Abb. 7).

Es sind noch weitere analytische Methoden zu erwähnen, mit welchen wir versucht haben, eine geeignete Methode zu finden, die zur Bestimmung der Kondensationsstufe dienen sollte, d. h. Bestimmung der Länge der Kette bei höheren linearen kondensierten Phosphaten.

Die war vor allem die NMR-Methode [22], die Raman-Spektroskopie [22] und die Fluoreszenzspektroskopie. Doch zeigte sich, daß die einzige mögliche Methode zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge der höheren linearen kondensierten Phosphate, mindestens annähernd, so hier die thermische Analyse, genauer gesagt die Thermogravimetrie ist. Unsere Methode beruht auf der Voraussetzung, daß glasartige Produkte vom Typ der höheren linearen kondensierten Phosphate, die durch nichtkongruentes Schmelzen der

Zyklo-tetraphosphate entstanden sind, eigentlich „sauere“ (d. i. Hydrogen-) Salze der Pyrophosphorsäuren der Formel $\text{Me}_{n/2}\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ sind. Ihr Übergang durch thermische Rekrystallisation zurück in Zyklo-tetraphosphate, wird durch Abspaltung eines Wassermoleküls begleitet. Dadurch verändert sich auch die Masse (Abb. 4)



Wenn es sich auch um eine Massenveränderung handelt, die sehr gering ist, kann man sie mit großer Empfindlichkeit durch TG registrieren und aufgrund dieser Veränderung die Kettenlänge der Ausgangsprobe der höheren linearen kondensierten Phosphate berechnen [34]. (Für größere Genauigkeit kann man bei der Berechnung die Ausbeute des angeführten Überganges der höheren linearen kondensierten Phosphate in Zyklo-tetraphosphate in Betracht nehmen, die man mittels Extraktionsmethode mit 0,3 M HCl bestimmen kann.)

In letzter Zeit versuchen wir zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge der höheren linearen kondensierten Phosphate auch die Enthalpiometrie [25, 35] und die Bestimmung der Reaktionsstufen der Kalzinate der Hydrogenphosphate anzuwenden, das bisher mit anderer Methode nicht möglich war.

Literatur

1. ŠOLC, Z., TROJAN, M.: Speciální anorganické pigmenty I., VŠCHT Pardubice, 1987.
2. THILO, E., GRUNZE, H.: Z. Anorg. Allg. Chem. 290, (1957) 209.
3. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D.: Chem. Listy 81, (1987) 799.
4. TROJAN, M., KAPLANOVÁ, M.: Czech. Patent 253 027 (1987).
5. KAPLANOVÁ, M., TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., NAVRÁTIL, J.: J. Luminiscence 29, (1984) 199.
6. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D.: Thermochim. Acta 88, (1985) 415.
7. TROJAN, M.: Czech. Patent 256 243 (1987).
8. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., ŠOLC, Z.: Thermochim. Acta 85, (1985) 99.
9. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D.: Sci. Papers, Inst. Chem. Technol. Pardubice 47, (1985) 33.
10. TROJAN, M.: Czech. Patent 256 245 (1987).
11. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D.: Proc. Conf. 4. ESTAC '87. Jena (GDR), 1987 p. C25.
12. TROJAN, M., SVOBODOVÁ, I.: Czech. Patent 243 657 (1985).
13. TROJAN, M.: Proc. X. Inter. Conf. Phosphorus Chem., Bonn (FRG) 1986, p. 233 (D-9).
14. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., MAZAN, P., PAULIK, F., PAULIK, J.: Proc. Conf. 4. ESTAC '87, Jena (GDR) 1987, p. C51.
15. TROJAN, M., BENEŠ, L.: Czech. Patent Appl. 00801—88.
16. TROJAN, M., BENEŠ, L.: J. Mater. Sci. — in presse.
17. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., ŠOLC, Z.: Thermochim. Acta 110, 343 (1987).
18. TROJAN, M., BENEŠ, L.: Sci. Papers, Inst. Chem. Technol., Pardubice 49, (1986) 225.
19. MELNIKOVA, R. JA., PEČKOVSKIJ, V. V., DZJUBA, E. D., MALAŠONOK, I. E.: Atlas infrakrasnych spektrov fosfatov. Kondensirovannyje fosfaty, Moskva, Nauka 1985.
20. BRANDOVÁ, D., TROJAN, M.: Chem. Listy 80, (1986) 499.
21. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D.: Czech. Patent 232 090 (1984).

22. BRANDOVÁ, D.: Dissertazionarbeit, VŠCHT Pardubice 1984.
23. KAPLANOVÁ, M., TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., NAVRÁTIL, J.: *Sci. Papers Inst. Chem. Technol. Pardubice* 46, (1984) 193.
24. KAPLANOVÁ, M., TROJAN, M., SLADKÝ, P.: *Czech. J. Phys. B* — in presse.
25. BRANDOVÁ, D., TROJAN, M., PAULIK, F., PAULIK, J.: *Proc. Conf. 4. ESTAC '87, Jena (GDR)*, p. C36.
26. PAULIK, J., PAULIK, F.: *Comprehensive Analytical Chemistry*, ed. G. Svehla, Vol. XII, Part A, Elsevier Sci. Pub. Comp., Amsterdam, 1981.
27. BRANDOVÁ, D., TROJAN, M.: *J. Thermal. Anal.* 30, (1985) 159.
28. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D., ŠOLC, Z.: *Thermochim. Acta* 85, (1985) 99.
29. TROJAN, M., BRANDOVÁ, D.: *Suppl. Proc. Conf. 8 ICTA '85, Bratislava 1985*, p. 57.
30. TROJAN, M.: *Proc. X. Intern. Conf. Phosphorus Chem., Bonn (FRG) 1986*, p. 234 (D-10).
31. TROJAN, M.: *Czech. Patent* 247 449 (1986).
32. TROJAN, M., BENEŠ, L., MAZAN, P.: *Proc. 31. st. Intern. Congress Pure Appl. Chem. (IUPAC '87), Sofia Vol. 1., 1987*, p. 5. 161.
33. TROJAN, M.: *Chem. Listy* 80, (1986) 541.
34. TROJAN, M.: *Czech. Pat. Appl.* 00244—87.
35. BRANDOVÁ, D., TROJAN, M., VELICH, V.: *Proc. 10. IUPAC Conf. Chem. Thermodyn., Prague 1988* — in presse.

D. BRANDOVÁ 53210, Pardubice, Tschechoslovakei

M. TROJAN 53210, Pardubice, Tschechoslovakei