

**PRÍSPEVOK K PYROHYDROLYTICKEJ METÓDE
ANALÝZY FLUORIDOV (I)
VPLYV AKTIVÁTOROV NA TEPLITU ZAČIATKU HYDROLÝZY**

K. MATIAŠOVSKÝ, C. KUBÍK

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Úvod

Pri fyzikálno-chemickej analýze niektorých sústav dôležitých z hľadiska výroby hliníka [4] sme museli vypracovať postup vhodný pre chemický rozbor viaczožkových solných zliatin, ktorých prevládajúcou zložkou sú fluoridy.

Vypracovanie jednoduchých a spoľahlivých metód na analýzu fluoridov je stále aktuálnym problémom analytickej chémie, o čom svedčí množstvo prác vo svetovej odbornej literatúre, zaoberajúcich sa touto tematikou. V posledných rokoch sa značne rozšírila Warfova pyrohydrolytická metóda na stanovenie fluóru [9], založená na reakcii fluoridov s vodnou parou pri vysokých teplotách. Reakcia prebieha podľa sumárnej rovnice:



Uvoľnený fluorovodík je z reakčného priestoru vytláčaný nadbytočnou vodnou parou do chladiča. Tu sa vodná para kondenzuje a fluorovodík sa v nej rozpúšťa. Vznikajúca kyselina fluorovodíková sa stanovuje v kondenzáte.

Prednosťou oproti iným analytickým metódam je najmä rýchlosť a jednoduchosť tejto metódy. Vzhľadom na uvedené výhody sa oblasť jej použitia ustavične rozširuje. V súčasnej dobe sa používa niekoľko modifikácií tejto metódy, ktoré sa líšia predovšetkým materiálom použitým na zhotovenie zariadenia (platina, nikel, kremeň), resp. úpravou experimentálnych podmienok pri analýze rozličných fluoridov [1—3, 6—8].

Pri fluoridoch alkalických kovov a kovov alkalických zemín hydrolyza prebieha vo väčšine prípadov aj pri vysokých teplotách (nad 1000 °C) a prietokových množstvách pary pomaly a rozklad neprebehne kvantitatívne. Na urýchlenie rozkladu sa používajú rozličné aktivátory, napríklad Al_2O_3 [1, 8], Cr_2O_3 [1], SiO_2 [3], TiO_2 [3, 7], V_2O_5 [1, 7], U_3O_8 [3, 6] a WO_3 [6, 7].

Vzhľadom na to, že údaje jednotlivých autorov o optimálnych podmienkach pyrohydrolyzy a účinnosti rozličných aktivátorov sa značne rozchádzajú, bolo treba preštudovať vplyv jednotlivých aktivátorov a niektorých ďalších faktorov dôležitých z hľadiska pyrohydrolyzy (teplota, prietok pary, spôsob absorpcie produktov hydrolyzy a i.).

Pri práci sa sledovala séria fluoridov rôznej čistoty: NaF a KF p. a., CaF_2 a MgF_2 zn. „čistý“, technický AlF_3 a Na_3AlF_6 , veľmi čistý AlF_3 , získaný

sublimáciou z technického produktu podľa [5], a Na_3AlF_6 , pripravený stavením z NaF p. a. a sublimovaného AlF_3 v stechiometrickom pomere. Ako aktivátory sa použili: Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 a WO_3 .

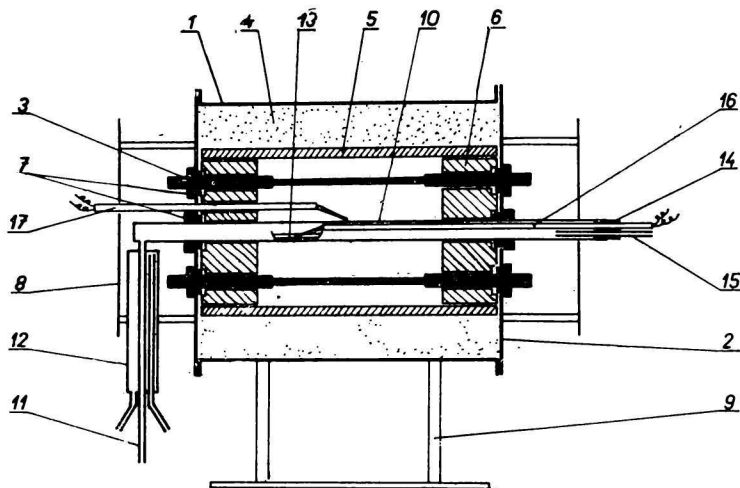
V prvej časti práce sme sa zamerali na stanovenie účinnosti uvedených aktivátorov z hľadiska ich vplyvu na teplotu začiatku hydrolyzy.

Experimentálna časť

Zariadenie

Použila sa platinová aparatúra. Reakčná rúrka dlhá 500 mm o vnútornom priemere 18 mm je na jednom konci uzavretá. Na uzavretom konci je kolmo na ňu pripojená platinová trubička o priemere 6 mm, dlhá 300 mm, na ktorej je navarený strieborný vodný chladič. Na druhom konci reakčnej rúrky je kónická zabrúsená koncovka, na ktorú sa nasadzoval nástavec s trubičkou pre prívod vodnej pary. Aby sa teplota mohla merať priamo v reakčnej rúrke, použila sa namiesto nástavca zátka z tvrdej gumy, ktorou prechádzal termočlánok a rúrka pre prívod vodnej pary. Gumová zátka je dostatočne vzdialená od vyhrievaného pásma, takže priebehom štvormesačnej dennej prevádzky sa na nej nepozorovali nijaké makroskopické zmeny. Vzorka v polovalcovej lodičke dĺžky 45 mm o priemere 12 mm sa vkladá do pece tak, aby bola na konci ohrievanej časti (obr. 1). Ostatná časť reakčnej rúrky slúži ako predhrievač pary. Lodička je pripevnená k alundovej dvojkapiláre termočlánku, čo umožňuje jednoduchú manipuláciu pri vkladaní a vyberaní vzorky.

Reakčná rúrka je umiestená v silitovej pece vlastnej konštrukcie (obr. 1). Použitie



Obr. 1. Schéma pece.

1. plášť pece, 2. veko, 3. sility, 4. azbestová izolácia, 5. alundová rúrka, 6. alundová vložka, 7. izolačné objímky, 8. kryt, 9. podstavec, 10. platinová reakčná rúrka, 11. platinová kondenzačná trubička, 12. vodný chladič, 13. lodička so vzorkou, 14. zátka z tvrdej gumy, 15. prívod vodnej pary, 16. termočlánok, 17. kontrolný termočlánok.

silitov umožňuje dosiahnuť vyššiu prevádzkovú teplotu než pri zahrievaní odporovým drôtom a umožňuje bezporuchovú prevádzku. Pec je vyhrievaná tromi silitmi, zapojenými do série. Príkion sa reguluje pomocou autotransformátora (10 A, 250 V), intenzita prúdu sa meria ampérmetrom.

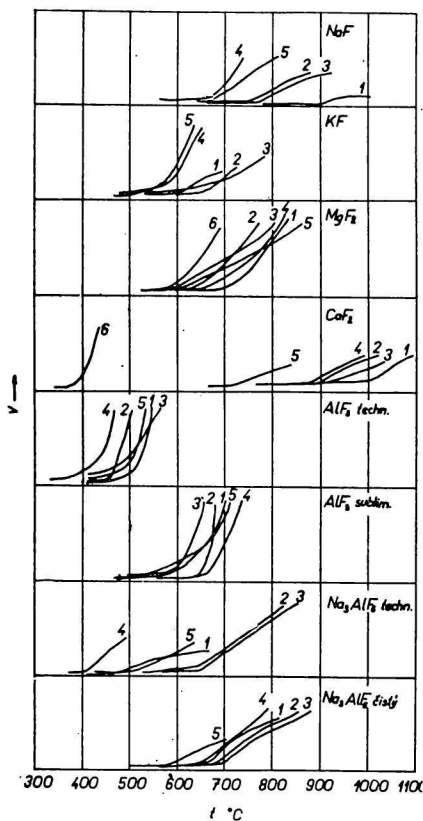
Na meranie teploty sa používajú termočlánky PtRh/Pt, nakalibrované na body topenia K_2SO_4 (1069,1 °C), Na_2SO_4 (884,7 °C), NaCl (800,4 °C), KCl (770,3 °C), $K_2Cr_2O_7$ (397,5 °C) a teplotu eutektickej kryštalizácie sústavy Na_2SO_4 —NaCl (627 °C). Horúci spoj termočlánku v reakčnej rúrke je umiestnený priamo vo vzorke, takže meria skutočnú teplotu, pri ktorej prebieha pyrohydrolyza. Tento spôsob merania teploty pri pyrohydrolyze, pokiaľ je známe, doteraz sa nepoužil, hoci umožňuje presné meranie. Druhý, kontrolný termočlánok je umiestnený z vonkajšej strany reakčnej rúrky tak, že jeho horúci spoj sa dotýka steny rúrky v strede ohrievaného pásma. Teplota vzorky bola o 90—120 °C nižšia než teplota meraná kontrolným termočlánkom. Studené spoje termočlánkov boli v skúmavkách umiestnených v Dewarovej nádobe s rozdrveným ľadom.

Na meranie EMS termočlánkov sa používajú milivoltmetre, výrobok Metra Blansko, trieda presnosti I, rozsah stupnice 0—15 mV. Pri použití lupy sa môže indikovaná hodnota odčítat s presnosťou ± 1 °C.

Ako vyvíjač vodnej pary slúži sklená banka, v ktorej je ponorený odporový zahrievací článok (platinová špirála). Intenzita vyparovania sa reguluje zmenou príkonu ohrievacieho prúdu pomocou autotransformátora (10 A, 250 V). Do banky sa zo zásobníka privádza destilovaná voda zbavená CO_2 . Prítok sa reguluje tak, aby hladina vody v banke bola stále na rovnakej úrovni. Vyvíjač sa nakalibroval tak, že množstvo vody, ktoré sa vyparí za časovú jednotku, je presne určené príkonom ohrevného zariadenia. Prítok pary pri meraní bol 5 g/min.

Pracovný postup

Vzorka vysušená pri 110 °C sa rozotrela v achátovej miske. 0,1 g rozotretej vzorky sa navážilo do platinovej lodičky. Ak sa pracovalo s aktivátorom, navažovalo sa 0,1 g fluoridu a 0,5 g aktivátora. Fluorid a aktivátor sa navážili pred rozotrením. Aby sa dosiahla dokonalá homogenizácia vzorky, rozotieral sa fluorid súčasne s aktivátorom. Vzorka sa kvantitatívne presypala do lodičky, ktorá sa vložila do chladnej pece (počiatočná teplota max. 200 °C). Po uzavretí reakčnej rúrky sa pec začala zahrievať a súčasne sa začala privádzať vodná para z vyvíjača. Uvoľňovaná kyselina fluorovodíková sa zachytávala vo vodnej predlohe (redesti-



Obr. 2. Vplyv aktivátorov na teplotu začiatku hydrolyzy.

1. bez aktivátora, 2. Al_2O_3 , 3. $Al(OH)_3$, 4. TiO_2 , 5. SiO_2 , 6. V_2O_5 .

lovaná H₂O v polyetylénovej nádobe) a v pravidelných časových intervaloch (2 minúty) sa titrovala roztokom 0,1 N hydroxydu bárnateho. Vzduch sa do byrety viedol cez premývačku s roztokom hydroxydu bárnateho, aby sa zachytil CO₂. Ako indikátor sa použil fenolftaleín. Súčasne sa zaznamenávala teplota vzorky a teplota vonkajšej steny reakčnej rúrky.

Namerané hodnoty sa znázornili graficky.

Diskusia

Grafy zostrojené na základe nameraných hodnôt (obr. 2) znázorňujú závislosť prírastku spotreby 0,1 N-Ba(OH)₂ za zvolenú časovú jednotku (2 minúty) od teploty vzorky. Vzhľadom na experimentálne podmienky (počas merania sa teplota zvyšuje) grafy umožňujú posúdiť kvalitatívny vplyv sledovaných aktivátorov na teplotu začiatku hydrolyzy jednotlivých fluoridov, avšak neslúžia ako podklad pre ohodnotenie kinetiky procesu hydrolyzy. Symbol *v* na obr. 2 predstavuje rýchlosť hydrolyzy pri zvolených experimentálnych podmienkach.

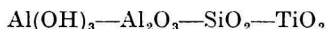
Charakteristickým bodom každého grafu je zlom zodpovedajúci zvýšeniu rýchlosti hydrolyzy, ktoré sa prejaví intenzívnym uvoľňovaním HF. Z priebehu kriviek je zrejmé, že hydrolyza prebieha aj pri teplotách nižších, než je teplota zodpovedajúca zlomu na krivkách; reakčná rýchlosť je však veľmi malá a začne prudko stúpať až po dosiahnutí tejto teploty.

Zo sledovaných aktivátorov sa už po orientačných meraniach vypustili WO₃ a V₂O₅. Obidva značne znižovali teplotu začiatku hydrolyzy, avšak znečisťovali reakčnú rúrku a prechádzali do kondenzátu, takže namerané hodnoty neboli reprodukovateľné.

Rozoberieme vplyv aktivátorov na teplotu začiatku pyrohydrolyzy pri jednotlivých fluoridoch.

NaF

Pri fluoride sodnom bez aktivátora sa hydrolyza začína pri pomerne vysokej teplote (900 °C). Prítomnosť aktivátorov znižuje teplotu začiatku rozkladu. Ich účinnosť stúpa v poradí



Z tohto hľadiska je TiO₂ pri analýze fluoridu sodného podstatne účinnejším aktivátorom než Al₂O₃, ktorý sa odporúča v práci [1].

KF

Hydrolyza KF bez aktivátora sa začína pri teplote podstatne nižšej (ca 600 °C) než pri NaF v dôsledku väčšieho polomeru kationu K⁺ a tým aj slabšej väzby s aniónom F⁻.

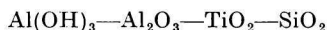
Z obr. 2 je zřejmé, že přítomnost Al_2O_3 zvyšuje teplotu začátku hydrolyzy; v přítomnosti $\text{Al}(\text{OH})_3$ reakčná rýchlosť rastie plynule bez zreteľného zlomu. SiO_2 a TiO_2 pôsobia z hľadiska zníženia teploty približne rovnako.

MgF_2

Začiatok hydrolyzy sledovaného MgF_2 bez aktivátora je pri teplote ca 700 °C. Prítomnosť aktivátorov $\text{Al}(\text{OH})_3$ a TiO_2 znižuje túto teplotu v pomerne malej miere. Oniečo účinnejšie sú SiO_2 a Al_2O_3 , ktoré z hľadiska teploty začiatku hydrolyzy pôsobia približne rovnako. Veľmi účinná je prísada V_2O_5 (krivka δ), ktorá sa však z vyššie uvedených dôvodov nemôže použiť.

CaF_2

Hydrolyza samotného CaF_2 sa začína pri vysokej teplote (nad 1000 °C). Podľa [3] prítomnosť aktivátorov nemá vplyv na rozklad CaF_2 , kým v práci [1] sa ako aktivátor používa Al_2O_3 . Zo zostrojených grafov vyplýva, že aktívatory znižujú teplotu začiatku hydrolyzy, pričom účinnosť stúpa v poradí



V_2O_5 sa nemôže použiť, hoci v jeho prítomnosti sa hydrolyza začína pri teplote ca 400 °C (krivka δ).

AlF_3

Hydrolyza fluoridu hlinitého prebieha veľmi ľahko pri pomerne nízkej teplote. Je to pravdepodobne dôsledkom štruktúry AlF_3 , do ktorého kryštálovej mriežky môžu vnikať molekuly H_2O . Technický fluorid hlinitý hydrolyzuje pri podstatne nižšej teplote než sublimovaný AlF_3 , čo možno pripísať aktivačnému pôsobeniu prímiesi v technickom produkte.

Z vyhodnotenia grafov na obr. 2 vyplýva, že použitie aktivátorov pri pyrohydrolyze čistého AlF_3 nie je z hľadiska teploty začiatku hydrolyzy potrebné, pretože túto znižujú len málo, alebo naopak ju ešte zvyšujú (napríklad TiO_2). Pri technickom fluoride je vplyv aktivátorov oniečo väčší. Na rozdiel od sublimovaného AlF_3 je pri technickom produkte najúčinnější TiO_2 .

Na_3AlF_6

Podobne ako pri AlF_3 hydrolyza technického kryolitu sa začína pri teplote nižšej než pri čistom Na_3AlF_6 . Príčiny tohto rozdielu sú pravdepodobne rovnaké ako v predehádzajúcom prípade.

Vplyv aktivátorov na zníženie teploty začiatku hydrolyzy je veľmi malý, resp. negatívny ($\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3). Kladný vplyv má len TiO_2 (pri technickom produkte), resp. TiO_2 a SiO_2 (pri čistom Na_3AlF_6).

Výsledky tejto práce neumožňujú jednoznačne posúdiť použiteľnosť sledo-

vaných aktivátorov pri pyrohydrolyze fluoridov. Predmetom našej ďalšej práce bude štúdium vplyvu aktivátorov na kinetiku tohto procesu, ako aj na presnosť a reprodukovateľnosť výsledkov. Na základe tejto práce sa pre jednotlivé fluoridy stanovila spodná hranica oblasti teplôt, na ktorú sa bude treba pri štúdiu zamerať. Namerané hodnoty sa môžu použiť aj ako podklad pri sledovaní zmien zloženia hliníkových elektrolytov v dôsledku hydrolyzy.

Ďakujeme s. N. Sedláčkovej za vzornú spoluprácu pri experimentálnej časti práce.

Súhrn

Sledoval sa vplyv aktivátorov Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 a WO_3 na teplotu začiatku rozkladu pri pyrohydrolyze fluoridov. Pri práci sa použila platinová aparátúra.

Zistilo sa, že V_2O_5 a WO_3 , hoci majú veľmi dobré aktivačné schopnosti, nemôžu sa upotrebiť ako aktivátory, pretože prechádzajú do kondenzátu a pri ich použití sa nedosiahnu reprodukovateľné výsledky.

Pri väčšine sledovaných fluoridov sa ako účinné aktivátory osvedčili TiO_2 a SiO_2 ; ostatné aktivátory pôsobia selektívne.

К ПИРОГИДРОЛИТИЧЕСКОМУ МЕТОДУ АНАЛИЗА ФТОРИДОВ (I) ВЛИЯНИЕ АКТИВАТОРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА ГИДРОЛИЗА

К. МАТНАШОВСКИИ, Ц. КУБИК

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук
в Bratislave

В работе исследовалось влияние активаторов Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 и WO_3 на температуру начала разложения фторидов при пирогидролитическом методе анализа. При работе применялась аппаратура из платины.

Определилось, что V_2O_5 и WO_3 нельзя применить в качестве активаторов, несмотря на то, что они обладают очень хорошими активирующими способностями, потому что они переходят в конденсат и при их применении не получаются воспроизводимые результаты.

Для большинства исследованных фторидов оказались пригодными активаторы TiO_2 и SiO_2 ; остальные активаторы действуют селективно.

Поступило в редакцию 31. 7. 1961 г.

BEITRAG ZUR PYROHYDROLYTISCHEN METHODE
DER ANALYSE VON FLUORIDEN (I)
EINFLUSS VON AKTIVATOREN AUF DIE TEMPERATUR
DES BEGINNS DER HYDROLYSE

K. MATIAŠOVSKÝ, C. KUBÍK

ČSAV, Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss der Aktivatoren Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 und WO_3 auf die Temperatur des Zersetzungsbeginns von Fluoriden bei der Pyrohydrolyse untersucht. Bei dieser Arbeit wurde eine Platinapparatur benutzt.

Es wurde festgestellt, dass V_2O_5 und WO_3 nicht als Aktivatoren verwendet werden können, ungeachtet des Umstands, dass sie sehr gute Aktivationsfähigkeiten aufweisen, weil sie in das Kondensat übergehen und bei ihrer Anwendung keine reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

Bei der Mehrzahl der untersuchten Fluoride bewährten sich als wirksame Aktivatoren TiO_2 und SiO_2 ; die übrigen Aktivatoren wirken selektiv.

In die Redaktion eingelangt den 31. 7. 1961

LITERATÚRA

1. Banks Ch. V., Burke K. E., O'Laughlin J. W., *Anal. Chim. Acta* 19, 239 (1958). — 2. Gamble L. W., Price W. E., Jones W. H., *Anal. Chem.* 32, 189 (1960). — 3. Kubec Z., Švrdlík M., *Chem. Listy* 52, 2018 (1958). — 4. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* 14, 258 (1960). — 5. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* 14, 487 (1960). — 6. Powell R. H., Menis O., *Anal. Chem.* 30, 1546 (1958). — 7. Řezáč Z., Kubec Z., *Chem. průmysl* 6, 195 (1956). — 8. Silverman H. P., Bowen F. J., *Anal. Chem.* 31, 1960 (1959). — 9. Warf J. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D., *Anal. Chem.* 26, 342 (1954).

Do redakcie došlo 31. 7. 1961

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., inž. Ctirad Kubík, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.