

PRÍSPEVOK K PYROHYDROLYTICKEJ METÓDE ANALÝZY FLUORIDOV (II) VPLYV TEPLoty NA DOBU TRVANIA HYDROLÝZY

K. MATIAŠOVSKÝ, C. KUBÍK

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

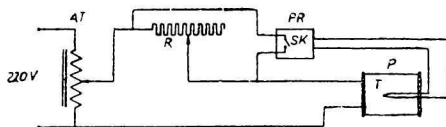
Úvod

Cieľom našej práce je určenie optimálnych podmienok pre stanovenie fluóru Warfovou pyrohydrolytickou metódou [8] v soliach, ktoré sa používajú pri elektrolytickej výrobe hliníka (NaF , AlF_3 , Na_3AlF_6 , CaF_2). V poslednom čase k nim pristúpil aj MgF_2 . V prvej časti tejto práce [5] sme stanovili vplyv rozličných aktivátorov na zníženie teploty začiatku hydrolyzy uvedených fluoridov. Zo sledovaných aktivátorov (Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 a WO_3) bol z tohto hľadiska najúčinnější kyslíčník titaničitý. Toto kritérium nie je zrejme rozhodujúce pri posudzovaní vhodnosti použitia TiO_2 ako aktivátora, umožňuje však predpokladať, že pri hydrolyze pôsobí kyslíčník titaničitý priaznivo, čo potvrdzujú údaje niektorých autorov [3, 6], ktorí ho s úspechom použili pri analýze rozličných fluoridov. V ďalšom sme sa preto zamerali na preštudovanie aktivačnej schopnosti TiO_2 pri rôznych reakčných podmienkach. V tejto časti práce sledujeme vplyv teploty na rýchlosť hydrolyzy a reprodukovateľnosť výsledkov. Pre porovnanie sme popri meraní za použitia TiO_2 urobili za rovnakých podmienok dve ďalšie série analýz, v jednom prípade bez aktivátora, v druhom sme ako aktivátor použili Al_2O_3 , ktorý je podľa údajov literatúry [7] veľmi účinný.

Experimentálna časť a výsledky merania

a) Zariadenie

Pyrohydrolyza sa uskutočnila v platinovej aparatúre. Na zahrievanie slúžila silitová pecka. Použité zariadenie sme opísali v práci [5]. Na udržiavanie konštantnej teploty v priebehu merania sa použil padáčikový regulátor, ovládaný PtRh/Pt termočlánkom, ktorého horúci spoj bol umiestnený priamo vo vzorke. Pri tomto spôsobe termostatovania teplota vzorky pomerne značne kolísala. Odchýlky od požadovanej hodnoty boli až $\pm 15^\circ\text{C}$. Použili sme preto zapojenie schematicky znázornené na obr. 1. Veľkosť prúdu, ktorý zodpovedá požadovanej teplote, nastaví sa zhruba pomocou autotransfómátora (250 V, 10 A). Po dosiahnutí požadovanej teploty sa spínací kontakt padáčikového



Obr. 1. Schéma zapojenia pece.

AT — autotransfómátor, *R* — reostat, *PR* — padáčikový regulátor, *SK* — spínací kontakt padáčikového regulátora, *P* — silitová pecka, *T* — termočlánok PtRh/Pt.

regulátora rozpojí a prúd prechádza cez reostat, čím sa príkon pece zmenší. Pri poklese teploty sa kontakt padáčikového regulátora znova zapojí a pec sa vyhrieva. Touto úpravou sa kolísanie teploty podstatne zmenšilo. Maximálna teplota, pri ktorej sa pracovalo (1200 °C), menila sa v rozmedzí ± 2 °C, odchýlky pri nižších teplotách boli menšie.

b) Použité chemikálie

Analyzovali sa fluoridy rôznej čistoty: NaF p. a., CaF₂ a MgF₂ zn. „čistý“, AlF₃ a Na₃AlF₆ technický, čistý AlF₃, pripravený sublimáciou z technického fluoridu [4], a kryolit pripravený stavením sublimovaného AlF₃ a NaF p. a. v stechiometrickom pomere.

Ako aktivátory sa použili TiO₂ p. a. a Al₂O₃, pripravený z kyslíčnika hlinitého, používaného pri výrobe hliníka, dvojhodinovým žiňaním pri teplote 1200 °C.

Kondenzát obsahujúci kyselinu fluorovodíkovú sa titroval 0,1 N-Ba(OH)₂. Ako indikátor sa používal fenolftaleín.

c) Pracovný postup

0,1 g analyzovaného fluoridu vysušeného pri 110 °C sa rozotrela v achátovej miske spolu s 0,5 g aktivátora. Zmes sa kvantitatívne presypala do platinovej lodičky, ktorá sa vsunula do reakčnej rúrky, vyhriatej na potrebnú teplotu. Súčasne so zasunutím vzorky sa reakčná rúrka uzavrela a začala sa privádzať vodná para. Prietok pary pri meraní bol 5 g/min. Uvoľnená kyselina fluorovodíková, ktorá sa kondenzovala v chladiči, zachytávala sa vo vodnej predlohe (redestilovaná voda, zbavená CO₂ v polyetylénovej nádobe) a titrovala sa v pravidelných časových intervaloch (každé 2 minúty na začiatku analýzy, neskôr vždy po uplynutí 5, resp. 10 minút). Analýza sa považovala za skončenú, ak nedošlo k odfarbeniu predlohy počas 20 minút.

Na základe grafov zostrojených v prvej časti tejto práce [5] sa so zreteľom na druh použitého aktivátora zvolili minimálne teploty, ktoré prichádzali do úvahy pri analýze jednotlivých fluoridov. Analýza každej vzorky sa opakovala pri postupne vyšších teplotách v intervaloch 100 °C. Najvyššia teplota bola 1200 °C.

d) Výsledky merania

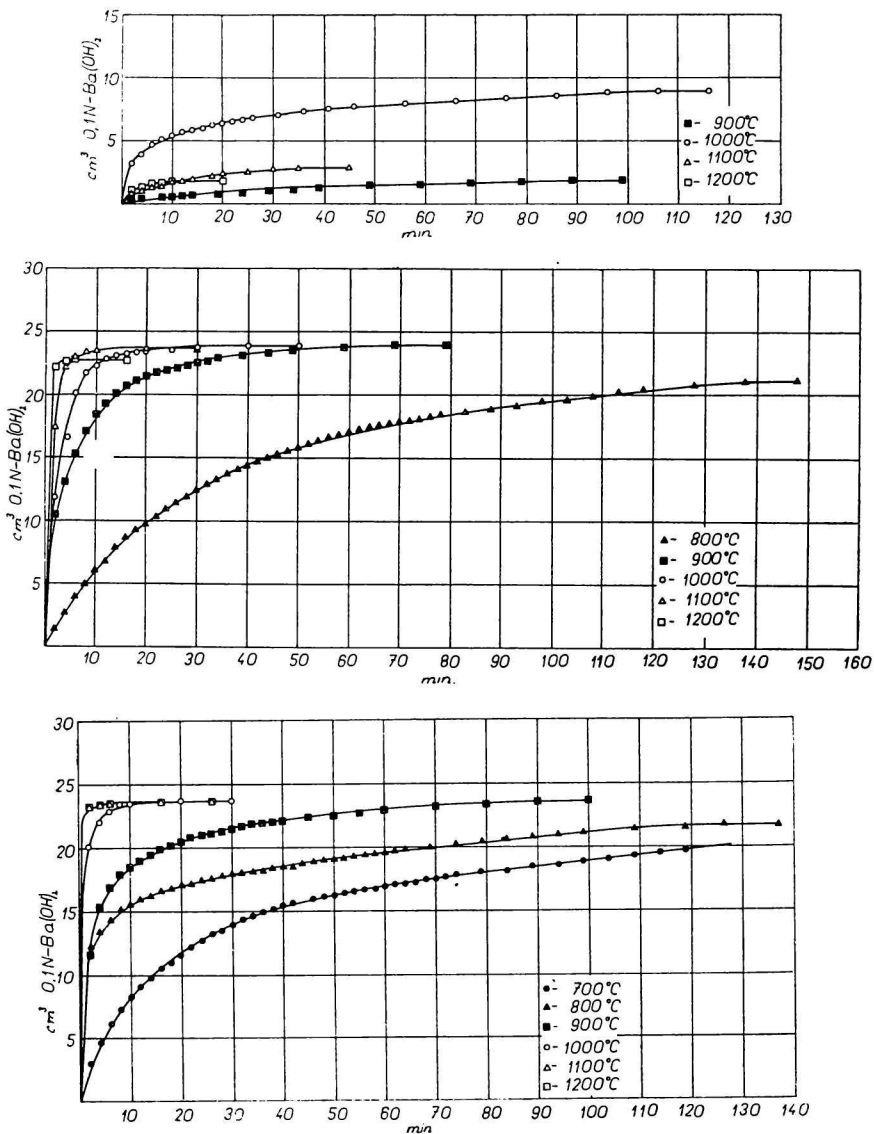
Experimentálne údaje sa znázornili graficky ako závislosť spotreby 0,1 N-Ba(OH)₂ od trvania hydrolyzy (obr. 2—8). Získali sa série kriviek, ktoré umožňujú vyhodnotiť vplyv teploty na priebeh hydrolyzy analyzovaných fluoridov a porovnať z tohto hľadiska aj účinnosť sledovaných aktivátorov. Výsledky merania zhrnuté v tab. 1—7 môžu byť kritériom pre posúdenie vplyvu teploty na rýchlosť, ako aj na úplnosť rozkladu.

Diskusia

Fluorid sodný

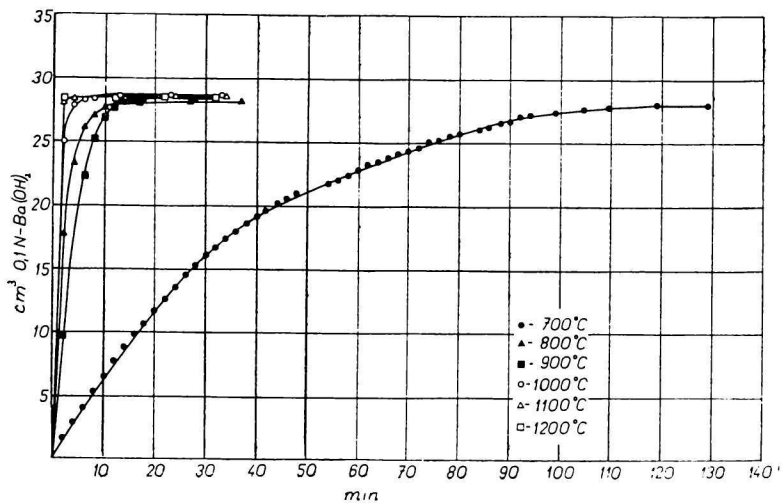
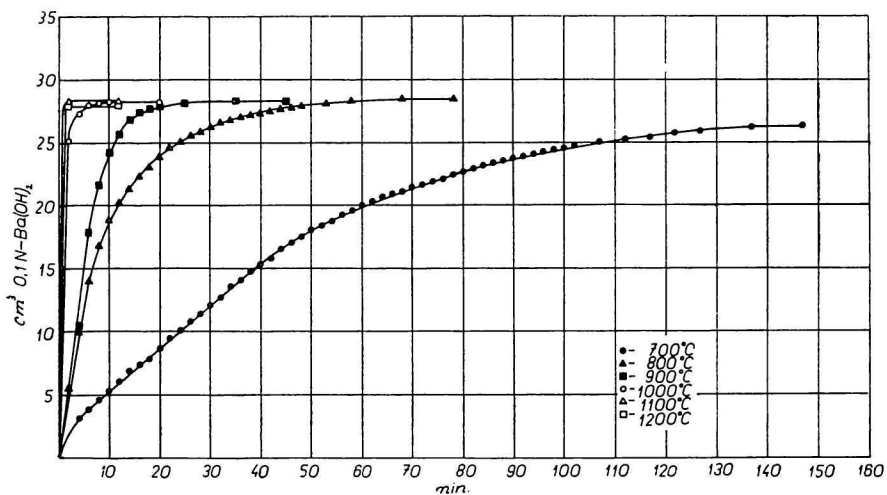
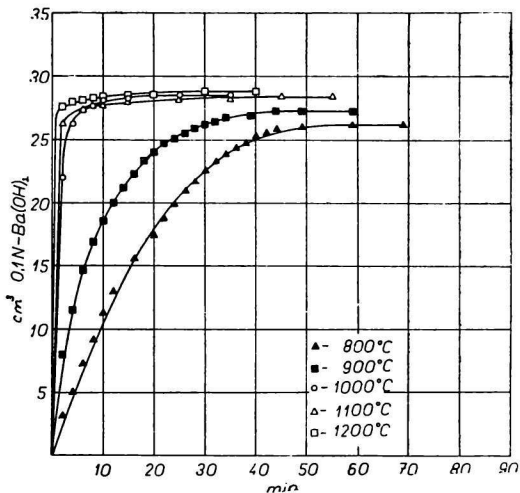
Fluorid sodný je typickým predstaviteľom skupiny ťažko hydrolyzovateľných fluoridov. V neprítomnosti aktivátorov (obr. 2a) prebieha hydrolyza aj pri vysokých teplotách veľmi pomaly a rozloží sa len časť fluoridu (tab. 1). Z priebehu kriviek je zrejme, že pri zvyšovaní teploty sa reakčná rýchlosť

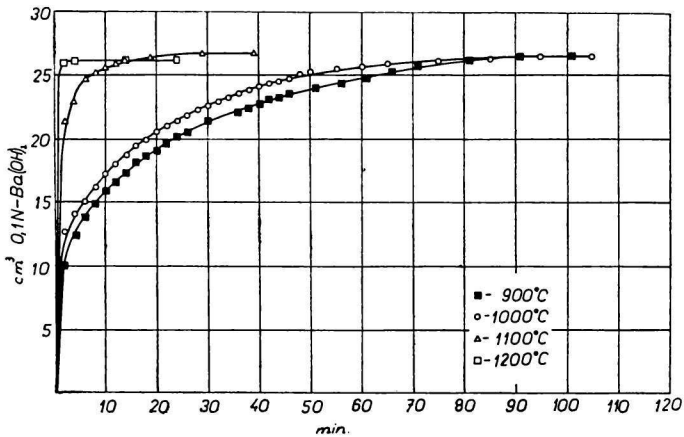
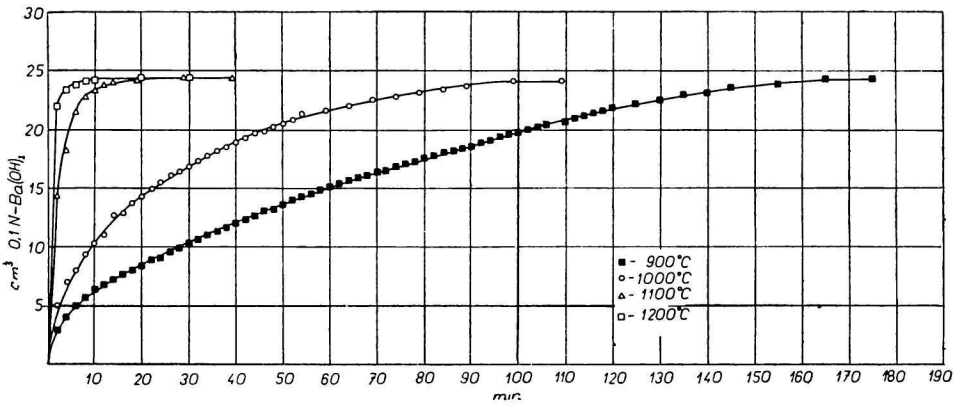
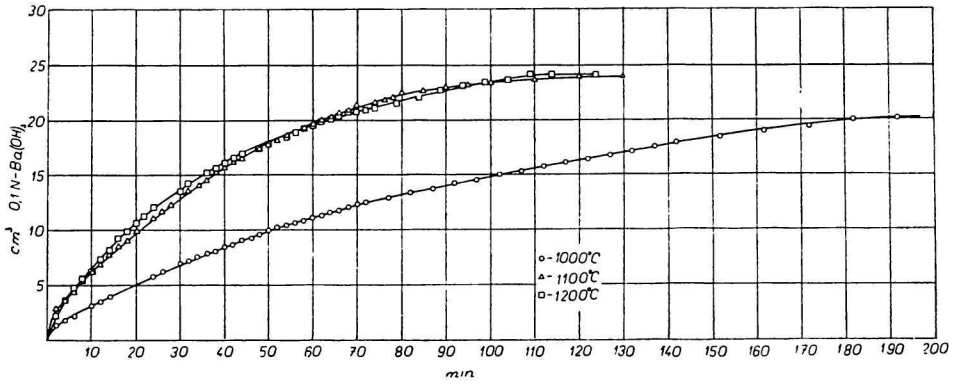
a množstvo rozloženého fluoridu zväčšuje len po určitú teplotu (ca 1000 °C). Po prekročení tejto teploty dochádza k prudkému poklesu oboch hodnôt. Možno predpokladať, že silné zníženie reakčnej rýchlosti je dôsledkom podstatného zmenšenia styčnej plochy medzi vzorkou a vodnou parou pri roztavení vzorky (bod topenia NaF je 995 °C) [2]. Pri teplote 1000 °C je rýchlosť hydro-



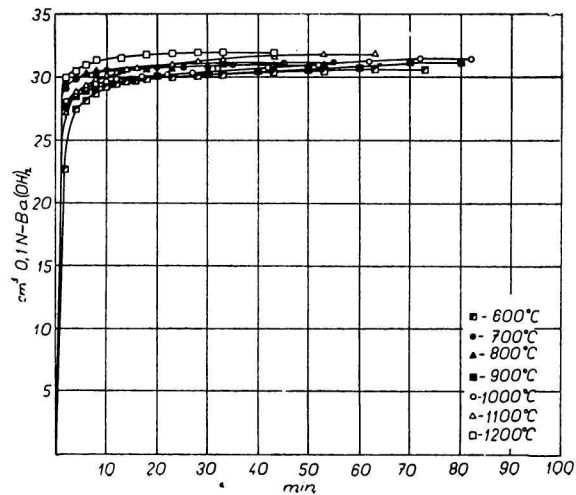
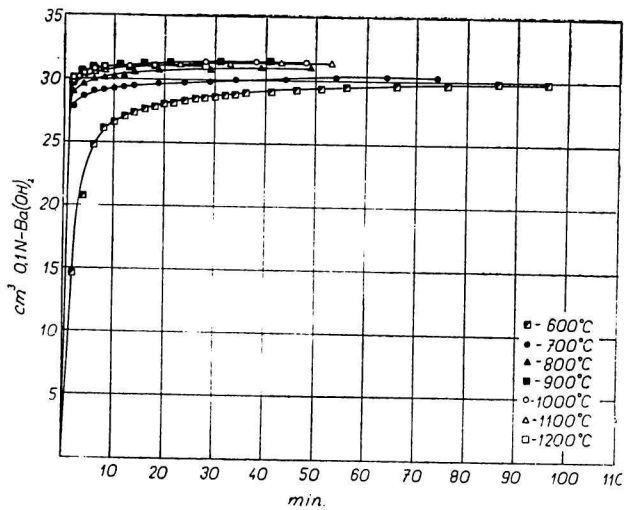
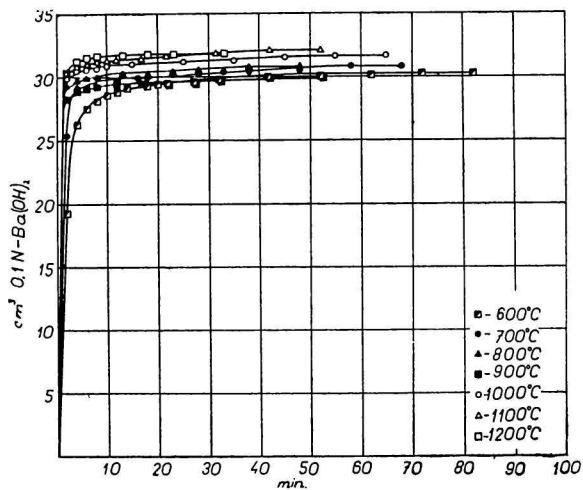
Obr. 2. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy NaF p. a.
a) bez použitia aktivátora, b) aktivátor Al₂O₃, c) aktivátor TiO₂.

Obr. 3. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy MgF_2 zn. „čistý“.
 a) bez aktivátora, b) aktivátor Al_2O_3 ,
 c) aktivátor TiO_2 .

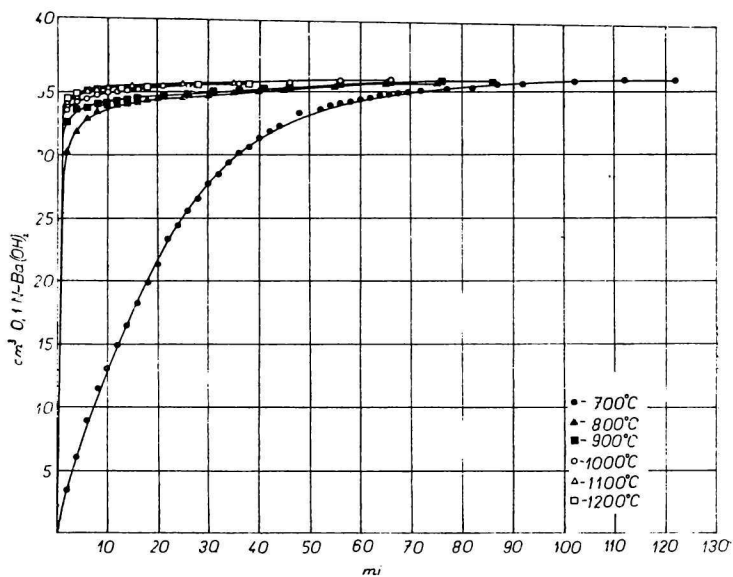




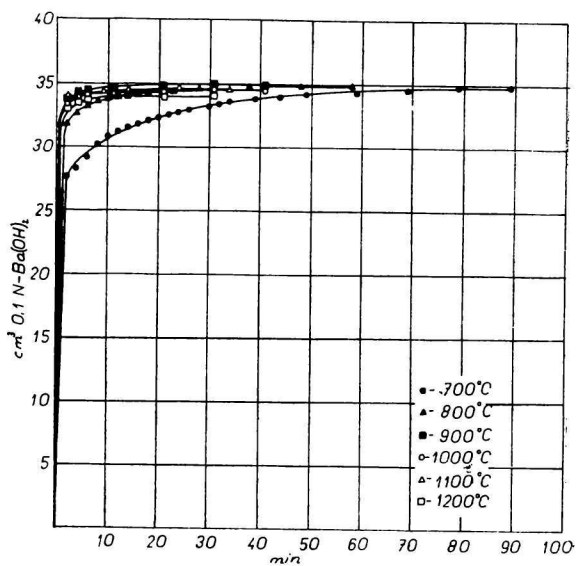
Obr. 4. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy CaF₂ zn. „čistý“.
 a) bez aktivátora, b) aktivátor Al₂O₃, c) aktivátor TiO₂.



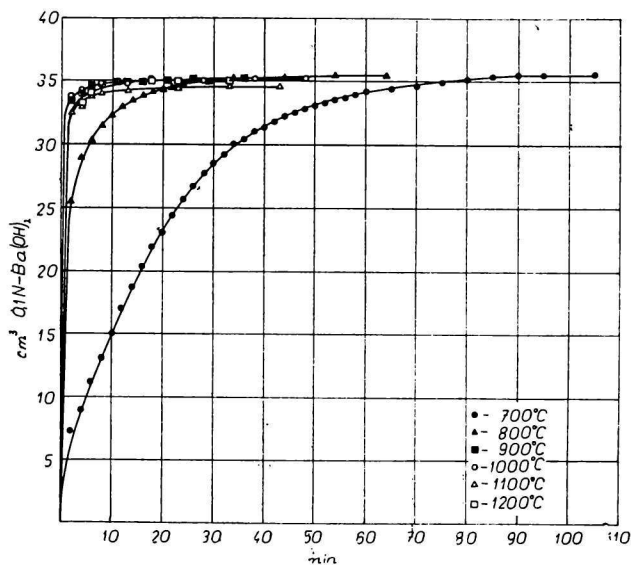
Obr. 5. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy technického AlF_3 .
 a) bez aktivátora, b) aktivátor Al_2O_3 ,
 c) aktivátor TiO_2 .



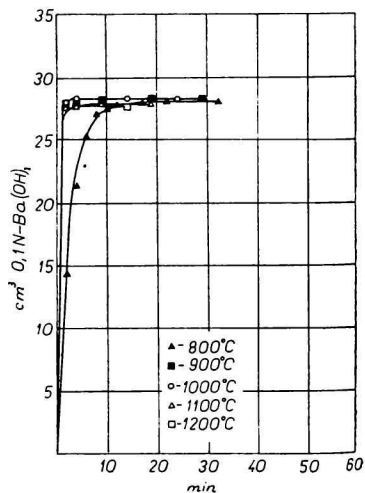
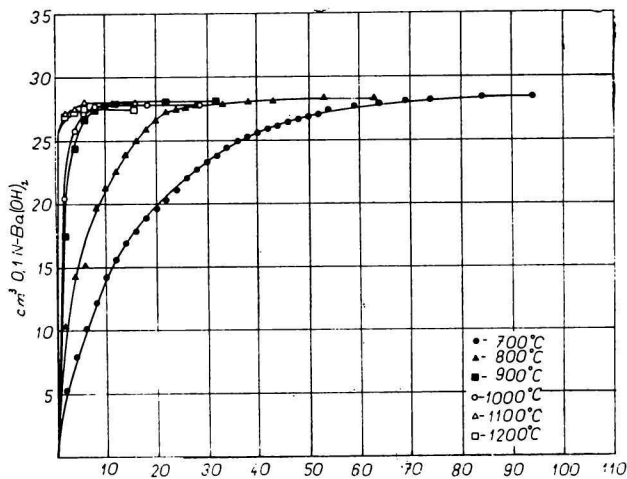
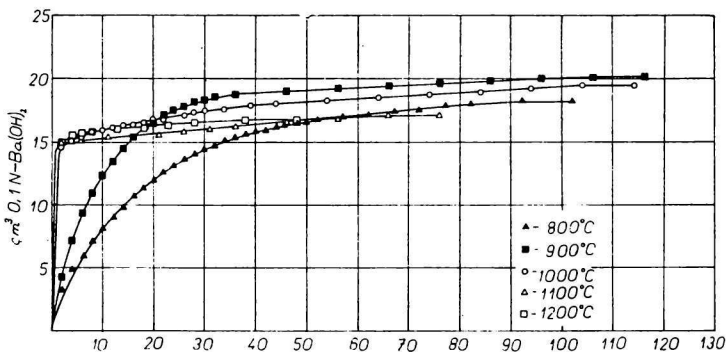
Obr. 6. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy sublimovaného AlF_3 .
a) Bez aktivátora.



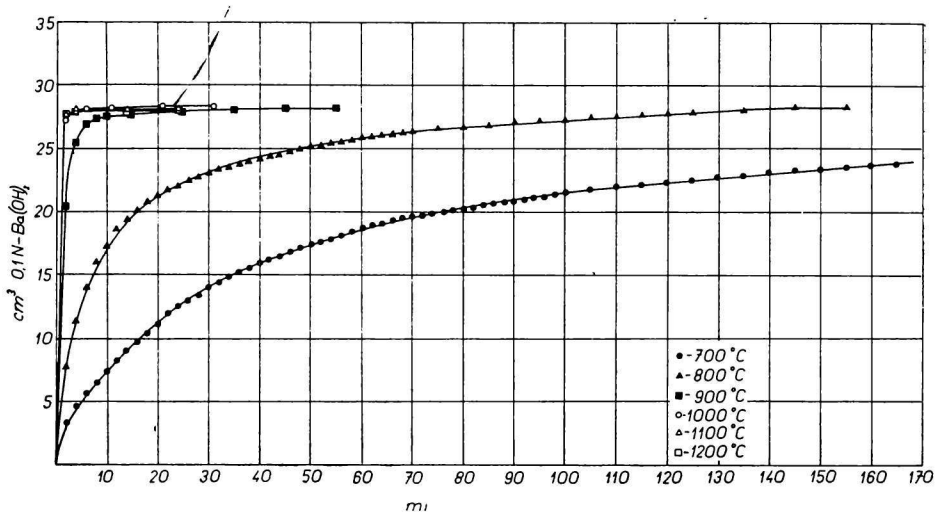
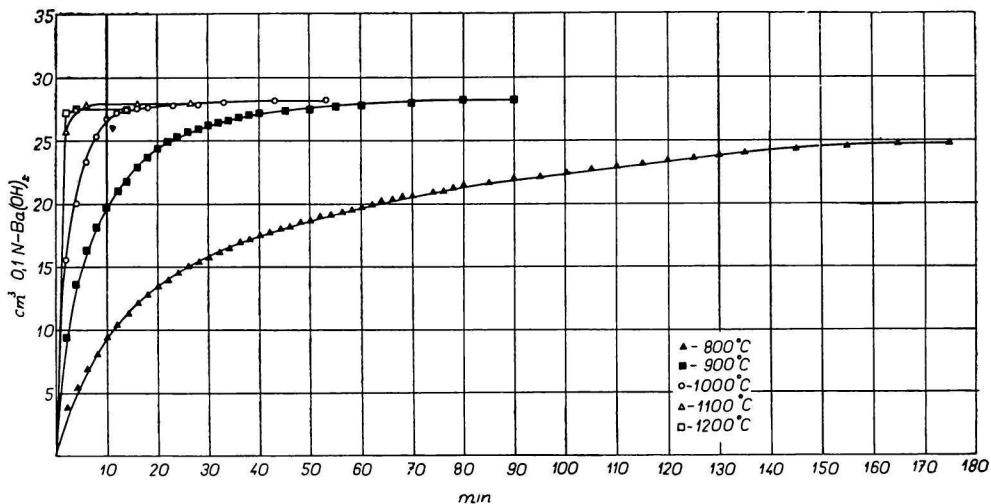
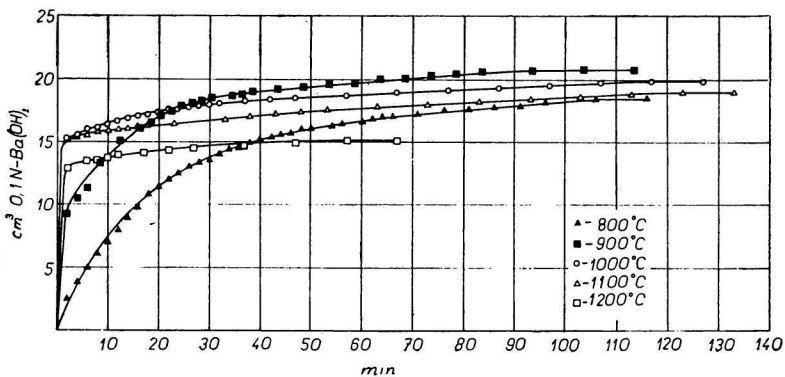
Obr. 6b. Aktivátor Al_2O_3 .

Obr. 6c. Aktivátor TiO_2 .Obr. 7. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy technického Na_3AlF_6 .

- a) bez aktivátora,
 b) aktivátor Al_2O_3 ,
 c) aktivátor TiO_2 .



Obr. 8. Vplyv teploty na priebeh hydrolyzy čistého Na_2AlF_6 .
 a) bez aktivátora,
 b) aktivátor Al_2O_3 ,
 c) aktivátor TiO_2 .



Tabuľka 1

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze NaF p. a.

Tep- lota (°C)	Aktivátor					
	—		Al ₂ O ₃		TiO ₂	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
700	—	—	—	—	—	—
800	—	—	148	40,2 ⁸	137	41,2 ⁸
900	99	3,4 ²	79	45,1 ⁵	100	44,6 ⁵
1000	116	16,9 ¹	50	45,2 ³	30	45,0 ⁸
1100	45	5,3 ²	30	44,8 ⁴	26	44,8 ⁴
1200	20	3,4 ²	16	43,1 ³	26	44,8 ⁴

* Pre dlhé trvanie analýza nedokončená.

Tabuľka 2

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze MgF₂ zn. „čistý“

Tep- lota (°C)	Aktivátor					
	—		Al ₂ O ₃		TiO ₂	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
700	—	—	147	49,7 ⁸	129	53,2 ⁰
800	69	49,7 ⁰	78	53,9 ⁶	37	53,5 ⁸
900	59	51,6 ⁸	45	53,5 ⁸	28	53,9 ⁶
1000	35	54,1 ⁵	20	53,5 ⁸	33	54,5 ³
1100	55	53,9 ⁶	12	53,7 ⁷	34	54,3 ⁴
1200	40	54,7 ²	12	53,2 ⁰	32	54,1 ⁵

Tabuľka 3

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze CaF_2 zn. „čistý“

Teplota (°C)	Aktivátor					
	—		Al_2O_3		TiO_2	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
900	—	—	175	46,1 ⁷	102	46,3 ⁶
1000			109	45,8 ⁶	105	46,3 ⁶
1100	130	45,6 ⁹	39	46,3 ⁸	39	46,4 ⁵
1200	124	45,7 ⁹	30	46,3 ⁶	24	46,2 ²

* Pre dlhé trvanie analýza nedokončená.

Tabuľka 4

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze AlF_3 techn.

Teplota (°C)	Aktivátor					
	—		Al_2O_3		TiO_2	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
600	82	57,3 ⁸	96	56,6 ²	73	57,9 ⁵
700	68	58,5 ²	74	57,3 ⁸	55	58,9 ⁰
800	48	58,5 ²	49	58,7 ¹	53	58,9 ⁰
900	52	57,0 ⁹	41	59,6 ⁶	80	58,9 ⁰
1000	65	60,0 ⁴	48	59,6 ⁶	82	59,6 ⁶
1100	52	60,9 ⁹	53	59,4 ⁷	63	60,4 ²
1200	33	60,4 ²	28	58,9 ⁹	43	60,4 ¹

Tabuľka 5

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze sublimovaného AlF_3

Tep- lota (°C)	Aktivátor					
	—		Al_2O_3		TiO_2	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
700	122	67,6 ⁵	89	65,9 ³	105	67,4 ⁵
800	75	67,4 ⁵	58	66,1 ²	64	67,4 ⁵
900	86	67,8 ³	41	66,3 ¹	36	66,8 ⁸
1000	66	67,6 ²	41	65,3 ⁶	48	66,8 ⁸
1100	35	67,7 ³	34	65,7 ⁴	43	65,7 ⁷
1200	38	67,4 ⁵	31	64,7 ⁹	33	66,5 ⁰

Tabuľka 6

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze Na_3AlF_6 techn.

Tep- lota (°C)	Aktivátor					
	—		Al_2O_3		TiO_2	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
700	—	—	94	53,9 ⁶	—	—
800	102	34,5 ⁸	63	53,7 ⁷	32	53,3 ⁹
900	116	38,1 ⁹	32	53,3 ⁹	29	53,7 ⁷
1000	114	37,0 ⁵	28	52,8 ²	24	53,7 ⁷
1100	76	32,4 ⁹	16	53,2 ⁰	19	53,1 ¹
1200	48	31,7 ³	16	52,2 ⁵	14	52,6 ³

Tabuľka 7

Vplyv teploty a aktivátorov na dobu trvania hydrolyzy a na stanovené množstvo fluóru pri analýze čistého Na_3AlF_6

Teplota (°C)	Aktivátor					
	—		Al_2O_3		TiO_2	
	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)	Trvanie analýzy (min.)	Stanovené množstvo F (%)
700	—	—	—	—	—	—
800	116	34,9 ⁶	175	46,9 ³	155	53,5 ⁸
900	113	39,3 ³	90	53,3 ³	—	53,5 ²
1000	127	37,6 ²	53	53,3 ³	31	53,7 ⁷
1100	133	35,9 ¹	—	53,0 ¹	24	53,3 ⁹
1200	67	28,5 ⁰	14	—	24	53,2 ⁰

* Pre dlhé trvanie analýza nedokončená.

lýzy v počiatočnej fáze pred zahriatím na teplotu 995 °C pomerne vysoká, avšak pri postupnom tavení sa znižuje prakticky na nulu. Relatívne nižšie výťažky pri vyššej teplote možno pripísať tomu, že NaF sa vyparuje a v nerozloženej forme prechádza do kondenzátu.

Rýchlosť hydrolyzy sa podstatne zvýši za prítomnosti aktivátorov. Zo zostrojených grafov vyplýva, že za prítomnosti Al_2O_3 (obr. 2b) sa na rozdiel od čistého NaF bez aktivátora reakčná rýchlosť zvyšuje so stúpajúcou teplotou. Aj v tomto prípade sa však pri teplotách nad 1000 °C dosahujú nižšie výsledky, pravdepodobne v dôsledku prechodu fluoridu do kondenzátu (tab. 1). Možno preto potvrdiť údaj literatúry [7], že optimálna teplota pri analýze NaF za použitia Al_2O_3 ako aktivátora je ca 1000 °C. Pri použití TiO_2 je so zreteľom na presnosť analýzy najvhodnejšia takisto teplota 1000 °C (obr. 2c, tab. 1). V porovnaní s Al_2O_3 je TiO_2 pri tejto teplote podstatne účinnejší.

Presnosť stanovenia je vyhovujúca pri použití oboch aktivátorov. Dobré výsledky, získané pri analýze NaF p. a., boli kritériom, ktoré potvrdilo správnosť použitého pracovného postupu, keďže pri analyzovaných fluoridoch bol obsah fluóru známy len v NaF p. a. a v sublimovanom AlF_3 .

Fluorid horečnatý

Z výsledkov analýzy vyplýva, že pri teplote okolo 1000 °C je rýchlosť hydrolyzy MgF_2 dostatočne vysoká aj bez aktivátora (obr. 3a, tab. 2). Za použitia TiO_2 sa reakčná rýchlosť zvýši pomerne málo, kým Al_2O_3 je pri teplotách nad 1000 °C podstatne účinnejší.

Pri porovnaní časov potrebných na uskutočnenie rozkladu pri rôznych teplotách sa zistilo, že pri čistom MgF_2 , ako aj za prítomnosti TiO_2 je kladný vplyv zvyšovania teploty na rýchlosť hydrolyzy zrejmy len v oblasti nižších teplôt.

Pri porovnaní stanovených množstiev fluóru je zrejmé, že hodnoty stanovené za použitia Al_2O_3 ako aktivátora sú oniečo nižšie než pri čistom MgF_2 alebo pri použití TiO_2 . Pri analýze MgF_2 bez aktivátora možno napriek určitým odchýlkam pozorovať vzostup stanoveného množstva fluóru so stúpajúcou teplotou. Keďže je málo pravdepodobné, že by aj v tomto prípade bol výsledok analýzy ovplyvnený nejakým vedľajším dejom (napríklad tavením), možno za smerodajnú považovať hodnotu stanovenú pri najvyššej teplote (54,72 % fluóru). Táto hodnota je v dobrom súlade s výsledkami analýzy za prítomnosti TiO_2 pri teplote 1000 °C (54,53 % fluóru). Túto teplotu možno pri použití TiO_2 ako aktivátora považovať za optimálnu.

Pri porovnaní uvedených hodnôt s teoretickým obsahom fluóru v MgF_2 (60,97 %) je zrejmé, že analyzovaný produkt zn. „čistý“ obsahuje značné množstvo prímiesí.

Fluorid vápenatý

Fluorid vápenatý patrí do skupiny ťažko hydrolyzovateľných fluoridov. Zo zostrojených grafov (obr. 4) je zrejmé, že bez aktivátora prebieha hydrolyza aj pri vysokých teplotách veľmi pomaly. Obidva sledované aktivátory podstatne urýchľujú hydrolyzu, pričom TiO_2 je oniečo účinnejší než Al_2O_3 . Napriek tomu sa aj pri použití aktivátora musí pracovať pri vysokých teplotách (minimálne 1100 °C), aby sa analýza mohla uskutočniť za pomerne krátky čas (30–40 minút). Ďalšie zvyšovanie teploty nemá na reakčnú rýchlosť podstatný vplyv.

Z hodnôt uvedených v tab. 3 vyplýva, že pri analýze CaF_2 bez aktivátora by na dosiahnutie úplného rozkladu bola potrebná vyššia teplota než 1200 °C. Výsledky analýz, ktoré sa vykonali za použitia aktivátorov, sú navzájom v dobrom súlade. Pri teplote 1100 °C, ktorá prichádza do úvahy pri praktickom využití, je rozdiel výsledkov analýz menší než 0,1 % fluóru.

Fluorid hlinitý

Pri analýzach sa použil jednak technický produkt s obsahom ca 90 % AlF_3 (obsah fluóru ca 61 %), jednak sublimovaný fluorid hlinitý, v ktorom sa pri spektrálnej analýze stanovilo ca 0,5 % prímiesí [4], čo zodpovedá obsahu 67,5 % fluóru.

Podľa J. C. Warfa [8] fluorid hlinitý patrí do skupiny ľahko hydrolyzovateľných fluoridov. Hydrolyza AlF_3 prebieha pomerne rýchlo pri teplotách pod-

statne nižších než pri prv uvedených fluoridoch aj bez použitia aktivátora. Pri technickom produkte, ako aj pri sublimovanom AlF_3 , nemajú sledované aktivátory prakticky vplyv na reakčnú rýchlosť. Zvyšovanie teploty pôsobí z tohto hľadiska kladne.

Pri porovnaní výsledkov analýz technického AlF_3 (obr. 5, tab. 4) sa zistilo, že medzi nameranými hodnotami sú značné rozdiely. Pri analýze bez aktivátora sa výsledky zvyšujú so stúpajúcou teplotou. Množstvá fluóru, stanovené pri použití Al_2O_3 , sú podstatne nižšie (o 0,5–1,5 %). Pomerne v dobrom súlade s najvyššími hodnotami stanovenými bez použitia aktivátora je výsledok analýzy s prísadou TiO_2 pri teplote 1200 °C.

Pri sublimovanom fluoride hlinitom (obr. 6, tab. 5) je pomerne malý rozdiel medzi hodnotami stanovenými bez použitia aktivátora a výsledkami analýz s prísadou TiO_2 pri práci v oblasti nižších teplôt (700–800 °C), kým hodnoty namerané za použitia Al_2O_3 sú nižšie. Výsledky analýzy sú v dobrom súlade s hodnotou vypočítanou na základe spektrálnej analýzy.

Množstvo fluóru stanovené bez použitia aktivátora sa pri zvyšovaní teploty prakticky nemení, zatiaľ čo hodnoty stanovené za prítomnosti aktivátorov nie sú konštantné.

Z rozboru vyplýva, že pri analýze AlF_3 je výhodné pracovať bez aktivátora pri teplote minimálne 1000 °C.

Kryolit

Stanovenie fluóru v kryolite bez použitia aktivátora nie je možné. Veľmi nízke výsledky (obr. 7a, 8a, tab. 6 a 7) sú dôsledkom toho, že pri reakcii kryolitu s vodnou parou prechádza do kondenzátu len časť fluóru ako HF a zvyšok ostáva viazaný vo forme ťažko hydrolyzovateľných fluoridov [7]. Je však pravdepodobné, že neúplný rozklad je vo veľkej miere dôsledkom roztavenia kryolitu. Z hodnôt uvedených v tab. 6 a 7 vyplýva, že množstvo fluóru stanovené v kondenzáte pri zvyšovaní teploty spočiatku rastie a začne klesať až pri teplote 1000 °C. Pri tejto teplote sa začne tvoriť tavenina¹ a rýchlosť hydrolyzy sa silne znižuje v dôsledku zmenšenia plochy na rozhraní plynnej fázy (vodná para) a kvapalnej fázy, prípadne v dôsledku vytvorenia ťažko tavitelnej „škrupiny“ s vysokým obsahom Al_2O_3 na povrchu taveniny. Pri použití aktivátorov je podiel taveniny omnoho menší, takže nemôže podstatne ovplyvniť rýchlosť hydrolyzy. Hodnoty namerané pri postupne vyšších teplotách (nad 1000 °C pri TiO_2 a nad 800 °C pri Al_2O_3) sa znižujú.

Na urýchlenie analýzy kryolitu sú vhodné obidva sledované aktivátory. Pri použití Al_2O_3 (obr. 7b, 8b, tab. 6 a 7) sa dosiahne úplný rozklad technického

¹ Bod topenia Na_3AlF_6 je 1004 ± 1 °C [1]. Pri hydrolyze kryolitu však vzniká viac-zložková sústava a vzorka je zmesou taveniny a tuhej fázy.

kryolitu už pri pomerne nízkych teplotách (700, resp. 800 °C); pri týchto teplotách je však reakčná rýchlosť pomerne malá. Pri analýze čistého kryolitu pripraveného z NaF p. a. a sublimovaného AlF_3 sa s aktivátorom Al_2O_3 stanovil oniečo nižší obsah fluóru, ako by zodpovedalo obsahu fluóru vo východiskových látkach.

Pre použitie TiO_2 (obr. 7c, 8c, tab. 6 a 7) je z hľadiska presnosti analýzy vhodná oblasť teplôt 800–1100 °C. Na overenie reprodukovateľnosti sa pri teplote 900 °C vykonali tri analýzy čistého kryolitu. Výsledky boli úplne zhodné s hodnotou uvedenou v tab. 7. Aby hydrolyza bola dostatočne rýchla, odporúča sa pracovať pri teplote ca 1000 °C.

Z uvedeného vyplýva, že sa nedá určiť teplota, ktorá by bola optimálna pri analýze všetkých sledovaných fluoridov. Základným kritériom pre voľbu optimálnej teploty je dosiahnutie čo najvyššej presnosti výsledkov a rýchlosti hydrolyzy. Teplota, pri ktorej sa majú analyzovať jednotlivé fluoridy, musí sa preto voliť v každom prípade osobitne s prihliadnutím na špecifické faktory, ktoré ovplyvňujú stanovenie. Treba brať do úvahy, že pri danom usporiadaní experimentu je potrebná určitá, aj keď krátka doba na vyhriatie vzorky na teplotu okolia.

Pri väčšine sledovaných fluoridov bol TiO_2 účinnejším aktivátorom než Al_2O_3 . Na určenie optimálnych podmienok pri jeho použití bude potrebné preštudovať pôsobenie ďalších faktorov, predovšetkým najvhodnejší pomer množstva aktivátora a analyzovaného fluoridu, spôsob miešania a uloženia aktivátora a vzorky, vplyv prietoku vodnej pary atď., čo bude predmetom ďalšej práce.

Ďakujeme N. Sedláčkovej za príkladnú spoluprácu pri experimentálnej časti práce.

Súhrn

Pyrohydrolytickou metódou sa stanovil obsah fluóru v NaF, MgF_2 , CaF_2 , AlF_3 a Na_3AlF_6 . Ako aktivátory sa použili TiO_2 a Al_2O_3 . Zistilo sa, že pri väčšine sledovaných fluoridov je TiO_2 účinnejším aktivátorom. Pri jednotlivých fluoridoch sa určila optimálna teplota hydrolyzy.

К ПИРОГИДРОЛИТИЧЕСКОМУ МЕТОДУ АНАЛИЗА
ФТОРИДОВ (II)
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ВРЕМЯ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ
ГИДРОЛИЗА

К. МАТИАШОВСКИ, Ц. КУБИК

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе

Пиригидролитическим методом было определено содержание фтора в NaF, MgF_2 , CaF_2 , AlF_3 и Na_3AlF_6 . В качестве активаторов были применены TiO_2 и Al_2O_3 . Было

обнаружено, что в большинстве исследованных фторидов TiO_2 является сильнее действующим активатором. В отдельных фторидах была определена оптимальная температура гидролиза.

Поступило в редакцию 27. 11. 1961 г.

BEITRAG ZUR PYROHYDROLYTISCHEN METHODE
DER ANALYSE VON FLUORIDEN (II)
EINFLUSS DER TEMPERATUR
AUF DIE ZEITDAUER DER HYDROLYSE

K. MATIAŠOVSKÝ, C. KUBÍK

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

Mittels der pyrohydrolytischen Methode wurde der Fluorgehalt im NaF , MgF_2 , CaF_2 , AlF_3 und Na_3AlF_6 bestimmt. Als Aktivator wurde TiO_2 und Al_2O_3 benutzt. Es wurde festgestellt, dass bei der Mehrzahl der untersuchten Fluoride das TiO_2 ein wirksamerer Aktivator ist. Bei den einzelnen Fluoriden wurde die optimale Hydrolysentemperatur bestimmt.

In die Redaktion eingelangt den 27. 11. 1961

LITERATÚRA

1. Foster P. A., J. Phys. Chem. 61, 1005 (1957). — 2. *Kratkij spravočnik chimika*, Moskva 1951. — 3. Kubec Z., Švrdlík M., Chem. listy 52, 2018 (1958). — 4. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., Chem. zvesti 14, 487 (1960). — 5. Matiašovský K., Kubík C., Chem. zvesti 16, 128 (1962). — 6. Řezáč Z., Kubec Z., Chem. průmysl 6, 195 (1956). — 7. Silverman H. P., Bowen F. J., Anal. Chem. 31, 1960 (1959). — 8. Warf J. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D., Anal. Chem. 26, 342 (1954).

Do redakcie došlo 27. 11. 1961

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., inž. Ctirad Kubík, Bratislava IX, Dúbravská cesta 5.