

Laboratorní a výpočetní technika

STANOVENÍ DUSÍKU V NITRIDECH BÓRU, HLINÍKU A KŘEMÍKU

JOSEF NOVÁK, MARIE FLAŠAROVÁ, EVA ANDRŠTOVÁ*)
VLADIMÍR DUFEK**), VLASTIMIL BROŽEK**)

Fyzikální ústav ČSAV, Na Slovance 2, 180 40 Praha 8

**) Výzkumný ústav hutnictví železa, 267 18 Karlštejn*

****) Vysoká škola chemicko-technologická
katedra anorganické chemie, Suchbátarova 5, 166 28 Praha 6*

Došlo 3. 9. 1984

Vysoký podíl kovalentní vazby mezi dusíkem a bórem, křemíkem resp. hliníkem v nitridech těchto prvků způsobuje obtíže při analytickém stanovení obsahu dusíku. K převedení vázaného dusíku do amonné formy a zkrácení nezbytné doby rozkladu uvedených nitrídů kyselinami byla aplikována metoda tlakového rozkladu v teflonem vyloženém autoklávu při teplotách 120 až 150 °C. Při použití směsi kyseliny fluorovodíkové s kyselinou sírovou nebo peroxidem vodíku proběhl úplný rozklad nitrídových preparátů během 24 hodin. Přesnost stanovení obsahu dusíku činí $\pm 0,2$ % rel.

ÚVOD

Zavedení výroby materiálů na bázi vysokotavitelných nitrídů vyžaduje mít k dispozici spolehlivé postupy pro kontrolní analýzy nejen výchozích práškových surovin, ale i pro kontrolu změny obsahu dusíku při jejich zpracování za vysoké teploty při žárovém lisování, slinování, výrobě vláken, vrstev apod. Nitrid boritý, hlinitý i křemičitý patří ke speciálním anorganickým materiálům ze skupiny neoxidické keramiky, těší se v průmyslově vyspělých zemích značnému zájmu. Vyznačují se vysokou chemickou odolností nejen vůči kyselinám a zásadám, ale v kompaktním stavu též vůči většině roztavených kovů a dalších agresivních látek, dokonce i vůči roztavenému kryolithu. V případě nitridu boritého jeho rezistentnost vyplývající z výrazně kovalentní vazby spolu s některými dalšími význačnými vlastnostmi, jakými jsou vynikající odolnost proti teplotním šokům, vysoká teplotní a nízká elektrická vodivost, jej činí technicky mimořádně zajímavou sloučeninou a záleží jen na ekonomicky příznivé nabídce tuzemského trhu, aby i u nás našel široké použití.

Ukazuje se však, že vlastnosti materiálů na bázi výše uvedených nitrídů se výrazně mění podle stupně jejich čistoty a podmínek jejich přípravy, resp. historie chemicko-tepelného zpracování, již je mimo jiné ovlivněn tvar a rozložení velikosti částic, určující jejich povrchovou aktivitu. Zvláště u nitridu boritého mají teplota a doba žíhání výrazný vliv na dokonalost jeho krystalové struktury [1]. Tyto skutečnosti vysvětlují nejednotnost a někdy i rozpornost literárních údajů o chemické stabilitě nitridu boritého a příliš široké rozmezí hodnot odolnosti vůči oxidaci dalších nitrídů.

ROZBOR PROBLÉMU

Souhrnný přehled prací zabývajících se analýzou a vlastnostmi nitridů podal Samsonov a kol. [2, 3]. Přes respektování zásadních rozdílů stechiometrických rozkladných reakcí nitridů na amoniak (postup podle Kjehdala) nebo na molekulární dusík (postup podle Dumase) však nebylo podáno uspokojivé vysvětlení existujících rozporů v názorech na vhodnost či úpravu zmíněných postupů. V literatuře uvedené práce popisující rozklad nitridu boritého, hlinitého nebo křemičitého za vzniku amoniaku lze v zásadě rozdělit do dvou skupin, a to na rozklady kyselé za normálního nebo zvýšeného tlaku a na rozklady bázičké, probíhající při teplotách 400–700 °C v prostředí hydroxidů alkalických kovů, případně ve směsi s peroxidem sodíku nebo alkalickými uhličitany a vodní parou. Tak např. Glemser a kol. [4] doporučují rozklad nitridu křemičitého koncentrovanou kyselinou sírovou s přidávkem hydrogensíranu draselného a mědnatého spojený s destilační separací amoniaku. Rozklad je však obtížný, vyžaduje velmi jemnozrnný vzorek a dlouhodobé působení chemikálií. Autoři též popsali rozklad nitridu křemičitého tavením s peroxidem sodným v proudu vodní páry. Samsonov [2] však poznamenává, že uvedeným postupem dosáhl uvolnění pouze 10–15 % přítomného dusíku. Pappalardo [5] využil tavení s hydroxidem sodným v grafitovém kelímku při 400 °C v proudu vodní páry po dobu 30 minut, jiní autoři [6–9] vidí výhodu v použití hydroxidu lithného a sorbují amoniak do kyseliny borité. Stejný postup byl použit autory práce [10] pro stanovení dusíku v nitridech a oxid-nitridech hliníku a křemíku v materiálu SIALON nebo při analýze nitridů prvků V. a VI. skupiny [11–14]. Pro rozklad nitridu boritého obdobný jako v práci [4] použili Šafran a další autoři [15–18] prostředí asi 40%ní kyseliny sírové s přidávkem chloristanu draselného jako katalyzátoru. Rozklad probíhal ve skleněné ampuli při 290 °C po dobu 2 hodin s vnější kompenzací vnitřního tlaku. Rozklad nitridů směsí kyseliny fosforečné a chloridu cínatého doporučil Bolman [19], směs kyseliny fluorovodíkové a peroxidu vodíku pro rozklad nitridů V. skupiny navrhl Tölg [20]. K rozkladům nitridu hlinitého v zatavených ampulích použili autoři práce [21] koncentrovanou kyselinu chlorovodíkovou nebo sírovou. Obdobný postup se ukázal vhodným i pro stanovení dusíku v technickém karbidu křemičitém [22].

Samostatnou skupinu tvoří práce řešící stanovení dusíku v nitridu boritém i křemičitém měřením objemu uvolněného molekulárního dusíku [23–26]. K rozkladu nitridů na molekulární dusík se používají tavidla neobsahující vodík. Postupy používající peroxid sodíku, alkalické uhličitany s přísadou oxidu mědnatého, oxidů kovů II. skupiny, oxidu olovičitého nebo chromanu olovnatého byly v literatuře mnohokrát popsány a všichni autoři se shodují v názoru, že se jedná o metody komplikované a velmi náročné na experimentální zručnost.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Použité chemikálie a přístroje:

0,1 M odměrný roztok hydroxidu sodného. Titr roztoku byl stanoven titrací známého množství kyseliny sírové na indikátor TASHIRO.

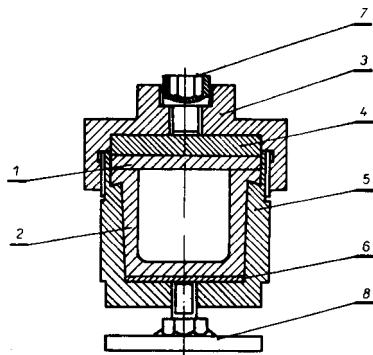
0,05 M odměrný roztok kyseliny sírové.

Argon žárovkový (MCHZ Ostrava)

Ostatní běžně používané chemikálie byly čistoty p. a. většinou výrobky o. p. Lachema.

K rozkladům vzorků byl používán autokláv s teflonovou vložkou o užitém objemu 10 ml, výrobce fa Geotest Brno.

Schéma autoklávu je na obr. 1.



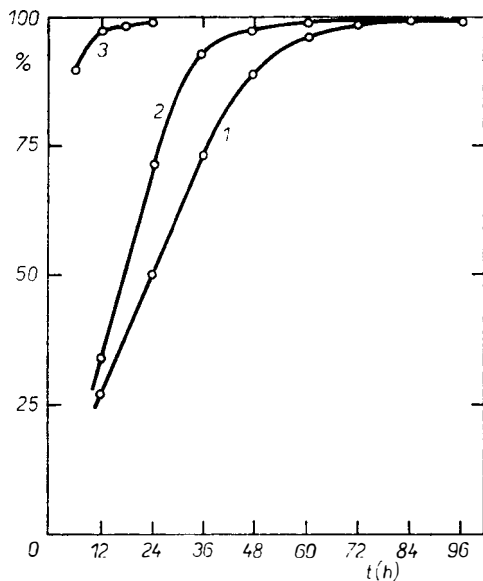
Obr. 1. Schéma použitého autoklávu;

1 — teflonové víčko, 2 — teflonový kelímek, 3 — uzávěr z AKC oceli, 4 — víko z AKC oceli, 5 — ocelová nádoba, 6 — ocelová podložka, 7 — šroubový uzávěr, 8 — stojan se šroubem k usnadnění vyjímání teflonové vložky.

Amoniak byl stanoven destilačně za použití Parnasova—Wagnerova destilačního přístroje. Do autoklávu se naváží cca 100 mg BN nebo 140 mg Si_3N_4 nebo 160 mg AlN, přidá se 3—5 ml kyseliny fluorovodíkové a 0,5 ml peroxidu vodíku nebo 0,5 ml minerální kyseliny. Autokláv se uzavře a zahřívá po dobu 18 až 24 hodin v píce nebo sušárně s regulátorem teploty. Výše teploty se volí podle druhu analyzovaného materiálu, pro nitrid boritý lze doporučit 150 °C, pro nitrid hlinitý a křemičitý postačí 120 °C. Po vychladnutí se autokláv otevře a obsah dusíku se stanoví destilační metodou dle Kjehldala. Slepým pokusem se dále zjistí obsah dusíku v použitých chemikáliích.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Výše uvedeným postupem byly analyzovány práškové vzorky nitridů bóru, hliníku a křemíku a kompaktní keramické materiály na jejich bázi. Pro porovnání byly kromě doporučených rozkladných směsí kyseliny fluorovodíkové s kyselinou sírovou nebo peroxidem vodíku vyzkoušeny i rozklady samotnou kyselinou sírovou nebo chlorovodíkovou. Na obr. 2 je uvedena závislost stupně rozkladu vzorku nitridu boritého různě koncentrovanými kyselinami. Vzorky byly rozkládány za konstantních podmínek, tj. s navážkami 30 mg vzorku a 0,5 ml kyseliny; doba ohřevu 18 hodin při 180 °C. Byl určen podíl nerozložené navážky nitridu, optimální koncentrace kyseliny a extrapolována doba nutná k úplnému rozkladu. Výsledky těchto měření spolu s hodnotami získanými podle námi navrženého postupu jsou uvedeny v tabulkách I—III. Z nich vyplývá, že s výjimkou vzorků nitridu křemičitého byly reprodukovatelné výsledky získány při převádění vzorků do roztoku tlakovým rozkladem v teflonovém autoklávu všemi třemi použitými minerálními kyselinami.



Obr. 2. Časová závislost stupně rozkladu nitrídu boritého ve směsi kyseliny fluorovodíkové a peroxidu vodíku v teflonovém autoklávu při teplotách: 1 — 105 °C, 2 — 125 °C, 3 — 150 °C.

Tabulka I

Výsledky analýz obsahu dusíku ve vzorcích nitrídu boritého

Vzorek č.	Označení vzorku	Nalezeno hmot. % N		
		Podmínky rozkladu:		
		5M HCL 180 °C 72 h	HF + H ₂ SO ₄ 150 °C 24 h	HF + H ₂ O ₂ 150 °C 24 h
1	prášek X-BN výrobek ESW Kempten	56,26	56,28	56,33
		56,27	56,14	56,39
		56,14	56,30	56,43
2	BN — vylisek při 1 800 °C výrobek ESW Kempten	51,42	51,31	51,53
		51,40	51,40	51,45
		51,50	51,46	51,45
3	prášek α-BN výrobek IPM Kijev	54,25	54,32	54,35
		54,42	54,28	54,30
		54,40	54,42	54,25
4	pyrolytický kompaktní BN z rozkladu B ₃ N ₃ H ₃ Cl ₃ při 1 600 °C	54,28	54,36	54,33
		54,30	54,40	54,30
		54,32	54,33	54,45
5	pyrolytický kompaktní BN vzniklý reakcí BCl ₃ + NH ₃ při 1 600 °C	50,89	50,51	50,93
		50,95	50,72	50,73
		50,82	50,75	50,75
Teoretický obsah: 56,42 % N				

Tabulka II

Výsledky analýz obsahu dusíku ve vzorcích nitridu hlinitého

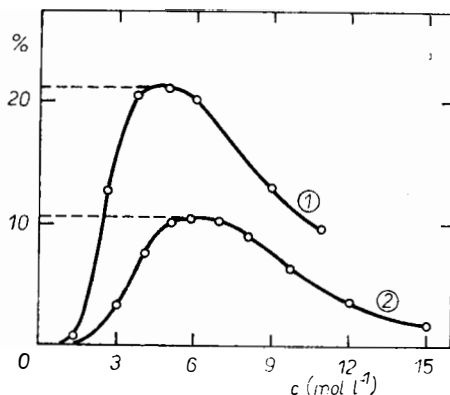
Vzorek č.	Označení vzorku	Nalezeno hmot. % N			
		Podmínky rozkladu:			
		5 M HCl 180 °C 72 h	5 M H ₂ SO ₄ 180 °C 72 h	HF + H ₂ SO ₄ 150 °C 72 h	HF + H ₂ O ₂ 150 °C 72 h
1	AlN připravený redukční nitridací	33,57	33,63	33,52	33,58
		33,64	33,60	—	33,42
		33,51	—	—	33,61
		33,55	—	—	33,47
2	AlN připravený rozkladem (NH ₂) ₃ AlF ₄	33,40	33,28	33,35	33,36
		33,38	33,38	33,40	33,43
		33,35	—	33,41	33,35
3	AlN (SSSR) připravený reakcí Al + N ₂	32,18	32,31	32,16	32,22
		32,14	—	32,23	32,26
		32,28	—	32,14	32,28
Teoretický obsah: 34,175 % N					

Tabulka III

Výsledky analýz obsahu dusíku ve vzorcích nitridu křemičitého

Vzorek č.	Označení vzorku	Nalezeno hmot. % N			
		Podmínky rozkladu:			
		5 M HCl 180 °C 72 h	5 M H ₂ SO ₄ 180 °C 72 h	HF + H ₂ SO ₄ 150 °C 24 h	HF + H ₂ O ₂ 150 °C 24 h
1	Si ₃ N ₄ — SVS (SSSR)	4,88	5,26	39,38	39,33
				39,43	39,28
				39,47	39,42
2	Si ₃ N ₄ připravený spálením monokrystalu Si (ČKD) v N ₂ při 1 800 °C	7,00	6,29	37,23	37,26
				37,27	37,45
				37,17	37,33
3	NITRASIL anglická keramika na bázi Si ₃ N ₄	15,15	13,89	35,98	35,52
				36,22	35,71
				36,90	35,91
4	SN 34 (výrobek fy Degussa)	14,83	13,22	14,38	14,80
				14,49	14,92
				15,14	15,07
5	Si ₃ N ₄ (SiCl ₄ + NH ₃ při 800 °C)	—	—	37,03	37,10
				37,22	37,23
				37,46	37,26
Teoretický obsah: 39,94 % N					

Výše teploty, vhodné pro rozklad s přihlédnutím k technickým možnostem a parametrům použitého autoklávu, byla stanovena experimentálně opět pomocí vzorku nitridu boritého. Na obr. 3 je uvedena časová závislost rozkladu nitridu boritého směsí kyseliny fluorovodíkové a peroxidu vodíku na teplotě. Při teplotě 150 °C dojde k úplnému rozkladu vzorku v intervalu 18–24 hodin, při teplotě 105 °C je zapotřebí nejméně 72 hodin.



Obr. 3. Závislost podílu rozloženého nitridu boritého na koncentraci HCl (1) a H₂SO₄ (2).

Rozložitost vzorků a přesnost stanovení obsahu dusíku v jednotlivých vzorcích byla hodnocena Deanovým-Dixonovým testem [27]. Relativní chyby stanovení jsou uvedeny v tabulce IV. V případě vzorků nitridu boritého se ukázalo, že k jeho rozkladu je možno použít i zředěné kyseliny chlorovodíkové nebo sírové, ale rozklad je zdoluhavý a vyžaduje vysoké teploty. Na tomto místě chceme poznamenat, že na vzorky nitridů popsané a analyzované v této práci jsme aplikovali řadu dalších analytických postupů převzatých z literatury, avšak výsledky lze považovat za neuspokojivé. Experimentální podrobnosti nepopisujeme, jen konstatujeme, že např. Bolmanem [19] doporučený rozklad kyselinou fosforečnou za námi aplikovaných podmínek vedl jen k 40–45%nímu rozkladu navážky. Použití katalyzátorů doporučených japonskými autory [18] ke zkrácení doby rozkladu v čisté kyselině chlorovodíkové nebo sírové se při tlakovém rozkladu neosvědčilo. Při použití chloristanu draselného se rozložilo 50% navážky, při použití hydrogensíranu draselného jen 32% navážky vzorku. Pouze při použití

Tabulka IV

Hodnoty relativních chyb stanovení dusíku v BN, AlN a Si₃N₄

Způsob rozkladu	Relativní chyba, %		
	BN	AlN	Si ₃ N ₄
HCl	±0,33	±0,18	—
HF + H ₂ SO ₄	±0,16	±0,07	±0,15
HF + H ₂ O ₂	±0,12	±0,15	±0,23

přídavku 10 mg seleničitanu sodného došlo k úplnému rozkladu vzorků, ale potřebná doba rozkladu byla přesto 48 hodin.

Výsledky stanovení obsahu dusíku ve vzorcích nitridu hlinitého jsou uvedeny v tabulce II. Výraznější podíl iontové vazby v této sloučenině způsobuje poměrně jednoduchý přechod dusíku do amoniové formy, což má pozitivní vliv na přesnost stanovení dusíku a relativně nejjednodušší způsob rozkladu vzorků.

Z tabulky III je zřejmé, že nitrid křemičitý je velmi odolný vůči kyselině chlorovodíkové i sírové a ani dlouhodobým ohřevem jej nelze převést do roztoku. Jeho odolnost se dokonce zvyšuje se stoupající koncentrací kyselin. Rovněž samotná kyselina fluorovodíková na nitrid křemičitý nepůsobí ani za zvýšené teploty. Pro rozklad nitridu křemičitého se osvědčila směs kyseliny fluorovodíkové s kyselinou sírovou nebo peroxidem vodíku. Z dosažených výsledků je zřejmé, že shoda v hodnotách stanovení obsahu dusíku je v obou případech dobrá.

ZÁVĚR

Byl navržen a ověřen analytický postup stanovení obsahu dusíku v práškových a slinutých vzorcích nitridu boritého, hlinitého a křemičitého. Vyznačuje se použitím kyseliny fluorovodíkové s přídavkem kyseliny sírové nebo výhodněji peroxidu vodíku za zvýšeného tlaku v teflonem vyloženém autoklávu při teplotách — 120—150 °C. Postup je vhodný pro sériové analýzy v provozních laboratořích, neboť časová náročnost 18—24 hodin je přijatelná. Tím, že se pracuje v uzavřeném systému, nemůže dojít ke kontaminaci vzorku. Rovněž i navážky nevyžadují příliš vysoký stupeň disperze, takže i při drcení kompaktních a relativně tvrdých keramických preparátů nedochází k jejich znečištění. Postup se vyznačuje jednoduchostí provedení, spolehlivostí rozkladu a velmi dobrou reprodukovatelností výsledků.

Literatura

- [1] Dufek V.: Rentgenografické studium struktury turbostratického nitridu boritého. Postgraduální kurs MFF UK Praha 1982.
- [2] Samsonov G. V. a kol.: *Nitridy*, Naukova dumka, Kijev 1969.
- [3] Samsonov G. V. a kol.: *Analiz tugoplavkích sojedíněnij*, Izd. AN USSR, Kijev 1961.
- [4] Glemser O., Beitz K., Nauman R.: *Z. anorg. Chem.* 291, 51 (1957).
- [5] Pappalardo S.: *Chim. et Ind. (Milano)* 46, 424 (1964).
- [6] Sjavcillo S. V., Nikolskaja A. M., Maško T. E.: *Zav. lab.* 29, 806 (1963).
- [7] Sjavcillo S. V. a kol.: *Vysokotemperaturnyje neorganičeskije sojedinenija*, Naukova dumka, Kijev 1965.
- [8] Marek Z., Kábrt L.: *Hutnické listy* 17, 884 (1962).
- [9] Casgrove J. D., Shears E. S.: *Analyst* 85, 448 (1960).
- [10] Novikova I. N., Siňkova L. A., Špirt M. J.: *Chim. tverd. topliva* 155 (1979).
- [11] Morganthaler L. P., Menichelli R. P.: *Z. anal. Chem.* 220, 213 (1966).
- [12] Billy M., Lamure J.: *Compt. rend.* 245, 2289 (1957).
- [13] Ichinose Akio, Einaga Hisahiko: *J. Cer. Soc. Japan* 83, 465 (1959).
- [14] Billy M.: *Ann. Chemie* 795 (1959).
- [15] Šafran G. I.: *Žur. prikl. chim.* 13, 1885 (1940).
- [16] Findley G. R., Fatterley G. H.: *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.* 31, 141 (1952).
- [17] Lang C., Foster L. M.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 44, 256 (1961).
- [18] Nakamura S. I.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 63, 903 (1960).
- [19] Bolman D. H.: *Anal. Chem.* 44, 887 (1972).
- [20] Tölg H.: *Talanta* 19, 4489 (1972).
- [21] Hejduk J., Novák J.: *Z. anal. Chem.* 234, 327 (1968).
- [22] Hájek B., Novák J., Kohout V., Brožek V.: *Silikáty* 26, 169 (1982).

- [23] Minenko N. N., Nazarčuk T. N.: Poroškovája metallurgia 30, 54 (1965).
[24] Engelbaum V. A., Ormont B. F.: Zavodsk. lab. 14, 104 (1948).
[25] Hahn H.: Z. anorg. Chem. 253, 58 (1949).
[26] Friedrich F., Sittig L.: Z. anorg. Chem. 143, 29 (1925).
[27] Eckschläger K., Horsák I., Kodejš Z.: Vyhodnocování analytických výsledků a metod, str. 35 SNTL, Praha 1980.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЗОТА В НИТРИДАХ БОРА, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Йозеф Новак, Марие Флашарова, Эва Андрштова,* Владимир Дуфек,**)

Властимил Брожек**

Физический институт ЧСАН, На Слованце 2, 180 40 Прага 8

**) Научно-исследовательский институт металлургии железа, 267 18 Карлштейн*

****) Химико-технологический институт, Сухбатарова 5, 166 28 Прага 6*

В работе описывается способ разложения нитрида трехвалентного бора, алюминия и четырехвалентного кремния смесью фтороводородной кислоты с серной кислотой или пероксидом водорода в тefлоновом автоклаве при повышенном давлении при температурах 120—150 °C. При разложении, длящемся 18—24 часа, весь связанный азот переходит в аммиачные формы и определяется объемным анализом ацидиметрически. Точность определения $\pm 0,2$ отн. %. Прием проверяли при анализе электротехнических стандартов и образцов нитридной керамики разного производства. Одновременно проверяли несколько приводимых в литературе способов разложения нитридов в кислой среде и каждый из них критически оценивается.

Рис. 1. Схема применяемого автоклава: 1 — тefлоновая крышка, 2 — тefлоновый тигель, 3 — затвор из АКС стали, 4 — крышка из АКС стали, 5 — стальная посуда, 6 — стальная подкладка, 7 — винтовой зажим, 8 — штатив с винтом, служащий для выемки тefлоновой подкладки.

Рис. 2. Временная зависимость степени разложения нитрида трехвалентного бора в смеси фтороводородной кислоты и пероксида водорода в тefлоновом автоклаве при температурах: 1 — 105 °C, 2 — 125 °C, 3 — 150 °C.

Рис. 3. Зависимость доли разложенного нитрида трехвалентного бора от концентрации HCl (1) и H₂SO₄ (2).

DETERMINATION OF NITROGEN IN BORON, ALUMINIUM AND SILICON NITRIDES

Josef Novák, Marie Flašarová, Eva Andrštová*), Vladimír Dufek**), Vlastimil Brožek**)

*Physical Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences,
Prague 8, 180 40, Na Slovance 2*

**)Research Institute of Iron Metallurgy, 267 18 Karlštejn*

****)Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague 6*

A method is described for the decomposition of boron, aluminium and silicon nitrides using a mixture of hydrofluoric acid with sulphuric acid or hydrogen peroxide in teflon autoclave under elevated pressure at temperatures of 120 to 150 °C. Following decomposition taking 16 to 24 hours, all the bound nitrogen is converted to ammoniacal form and can be determined acidimetrically. The determination accuracy amounts to ± 0.2 rel. %. The procedure was verified in analyses of electrotechnical standards and nitridic ceramics of various origins. Several procedures for the decomposition of nitrides in acid medium according to the literature were also tested and critically evaluated.

Fig. 1. Schematic diagram of the autoclave; 1 — teflon lid, 2 — teflon crucible, 3 — closure of АКС steel, 4 — lid of АКС steel, 5 — steel vessel, 6 — steel pad, 7 — screw closure, 8 — stand with bolt to facilitate removal of the teflon insert.

Fig. 2. Time dependence of the decomposition degree of boron nitride in a mixture of hydrofluoric acid and hydrogen peroxide in teflon autoclave at the following temperatures: 1 — 105 °C, 2 — 125 °C, 3 — 150 °C.

Fig. 3. The proportion of decomposed boron nitride vs. the concentration of HCl (1) and H₂SO₄ (2).

ÚČINNÉ MIEŠANIE KVAPALINOVÝCH ROZTOKOV. Spôľahlivosť meraní rýchlostí homogénnych reakcií v kvapalnej fáze rastie so znižovaním hodnôt rýchlosti a stupňa dokonalosti zmiešania reaktantov a so zvyšovaním hodnoty disipovanej energie. Tieto podmienky optimálne spĺňa zariadenie, ktoré skonštruovali Regenfass P., Clegg R. M., Barrantes F. J. a Jovin T. M. (Rev. Sci. Instrum. 56 (2), 233 (1985)). Pozostáva z dvoch súosových trubíc, ktorých konce sa zužujú do dvoch trysiek ($\Phi_1 = 200 \mu\text{m}$; $\Phi_2 = 320 \mu\text{m}$). Medzi obidvoma ústiami je umiestnená guľôčka ($\Phi = 50\text{--}100 \mu\text{m}$), centrovaná tromi tyčinkami, upevnenými na vnútornej stenu vonkajšej trubice. Jeden z základných roztokov prúdi vo vnútornej trubici a druhý v priestore medzi vonkajšou stenou vnútornej trubice a vnútornou stenou vonkajšej trubice. Oba roztoky sa premiešavajú pri obtekaní guľôčky v priestore medzi ňou a stenou vonkajšej trubice ($d \approx 5 \mu\text{m}$). Zmiešaný roztok strieka zo spodného ústia vonkajšej trubice a možno ho bezprostredne analyzovať optickými metódami. Pri rýchlostiach prúdenia cca 10ms^{-1} sa roztoky v tomto jednoduchom a nenákladnom zariadení dokonale premiešajú za $\approx 10 \mu\text{s}$ pri zvýšení teploty niekoľko desiatin kelvínov.

I. Proks

TERMODYNAMICKÁ ŠTÚDIA VLASTNOSTÍ DOLOMITU. Spresňovanie podmienok pre výpal dolomitu na produkty požadovaných vlastností iniciuje stále podrobnejšie vyšetrovanie termodynamických vlastností sústav, vznikajúcich pri tepelnom rozklade tejto dôležitej nerastnej suroviny. Z bilancie Gibbsovej energie, ktorej autormi sú G. Spinolo a D. Beruto (J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 78, 2631 (1982)), vyplývajú nasledujúce poznatky:

a) V sústave $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3$ pod tlakom CO_2 , ktorý zabraňuje rozkladu uhličitanovej fázy, sa tvoria neregulárne tuhé roztoky oboch zložiek; model regulárnych roztokov, ktorý býva bezdôvodne používaný aj u iných anorganických nekovových systémov, je pre uvažovanú sústavu celkom nevhodný.

b) V monovariantnom stabilnom rovnovážnom stave koexistuje dolomit s tuhým roztokom $\text{Ca}_{1-x}\text{--Mg}_x\text{CO}_3$, MgO a CO_2 ; monovariantná koexistencia dolomitu s MgO , CaO a CO_2 je metastabilná.

c) Termodynamická analýza umožňuje aj stanovenie pravdepodobnosti modelov mechanizmu rozkladu dolomitu. Pri termickej disociácii za tlakov nepatrne až stredne vzdialených od jeho rovnovážnej hodnoty sa pravdepodobne najprv tvoria fázy $\text{Ca}_{1-x}\text{--Mg}_x\text{CO}_3$ (s vysokým obsahom CaCO_3), MgO a CO_2 , čo súhlasí s meraním Hashimota a kol. (J. Solid State Chem., 33, 181 (1980)). Pri nízkych hodnotách tlaku CO_2 je pravdepodobný primárny rozklad na základné oxidové zložky; najmenej je pravdepodobný model mechanizmu, v ktorom sa predpokladá primárny rozklad dolomitu na uhličitanové zložky.

I. Proks

BETOXYL 50 je názov novej retardačno-plastifikačnej prísady do betónových zmesí, ktorú spoločne vyvinuli pracovníci Chemického ústavu CCHV SAV v Bratislave, n. p. Bukóza vo Vranove nad Topľou a n. p. Doprastav v Bratislave. BETOXYL 50 predlžuje dobu tuhnutia (v závislosti od použitej koncentrácie) 2—6 násobne, výrazne zlepšuje plasticitu, zlepšuje fyzikálno-mechanické vlastnosti, napr. pevnosť v tlaku o 20—30 % a umožňuje zníženie podielu cementu a 10 % i viac.

BETOXYL 50 je vodný roztok polyhydroxyzlúčenín typu sacharidov (obsahuje zmes mono-, oligo- a polysacharidov) a nízkomolekulových zložiek lignínu s 50% sušinou. Vysoká sušina je výhodná z hľadiska efektívnosti transportu ako aj chemickej a mikrobiálnej stability výrobu. Optimálna dávka BETOXYLU 50 je 0,125—0,250 % sušiny na dávku cementu.

BETOXYL 50 vyrába n. p. Bukóza vo Vranove nad Topľou, cena nepresahuje 3 200 Kčs za 1 tonu. Bližšie informácie podá Dr. J. Šandula, CSC., Chemický ústav CCHV SAV, 842 38 Bratislava.

S. Ďurovič