

FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA A JEJ VÝZNAM PRE ANORGANICKÚ CHEMIU A TECHNOLOGIU

MILAN MALINOVSKÝ

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej Bratislava

1. Úvod

Fyzikálno-chemická analýza študuje fyzikálne a fyzikálno-chemické zmeny, ku ktorým dochádza v priebehu vzájomného pôsobenia látok v sústavách v súvislosti so zmenami faktora, ktorý charakterizuje stav danej sústavy. Týmto faktorom najčastejšie býva pomer zložiek v sústave. Preto sa fyzikálno-chemická analýza často charakterizuje ako skúmanie závislosti „vlastnosť—zloženie“. Využitelnosť fyzikálno-chemickej analýzy je daná veľkým a ustavične sa zväčšujúcim počtom závislostí, ktoré fyzikálno-chemická analýza študuje. Získané výsledky sa najčastejšie vyjadrujú ako názorné grafické funkcionálne závislosti v podobe rozličných geometrických útvarov; sú to napríklad fázové diagramy, diagramy elektrickej vodivosti, špecifickej váhy, viskozity atď. Zákonitosti, ktoré stanovuje fyzikálno-chemická analýza, majú základnú dôležitosť pre porozumenie procesov, ktoré prebiehajú všade tam, kde dochádza alebo dochádzalo k vzájomnému pôsobeniu látok, či už sú to procesy v aparátoch chemických závodov, v peciach a elektrolyzéroch hút, alebo deje, ktoré prebehli v geologickej minulosti našej Zeme.

Hoci fyzikálno-chemická analýza má neobyčajne veľký praktický význam, nie je len aplikovanou náukou. Zovšeobecnením poznatkov z jednotlivých úsekov fyzikálno-chemickej analýzy sa vytvorila vedná oblasť, ktorú nazveme *teoretická fyzikálno-chemická analýza*. Táto má veľkú dôležitosť nielen pre chémiu, ale aj pre rozvoj prírodných vied vôbec; zaoberá sa napríklad znázorňovaním funkcií s viacerými premennými, rozpracúva všeobecnú teóriu diagramov, zapodieva sa problematikou zlúčenín o stálom a premennom zložení a rieši vo všeobecnosti otázky kontinuity, resp. diskontinuity v premene látok.

2. Stručný náznak histórie

Vývin fyzikálno-chemickej analýzy sa spravidla delí na dve etapy [2, str. 21]. Začiatok prvej etapy sa kladie do 18. storočia (časove sa teda zhoduje s vytváraním chémie ako exaktnej náuky). Druhá etapa sa začína formuláciou fázového pravidla v 80. rokoch minulého storočia.

Prvá, prípravná etapa je dobou zhromažďovania faktického materiálu; priamo alebo nepriamo prispelo do nej svojimi prácami vela vynikajúcich učencov — menujme len Réamura, Lomonosova, Lavoisiera, Gay — Lussaca, Mendelejeva. Ich dielo a práce desiatok a stoviek ďalších na-

zhromaždili rozsiahly experimentálny materiál, ktorý pripravil pôdu pre vznik druhej etapy rozvoja fyzikálno-chemickej analýzy.

Táto etapa sa začína uverejnením klasických prác J. W. Gibbso v rokoch 1875—1878. Gibbs na základe obidvoch hlavných zákonov termodynamiky zaviedol pojem fázy, zložky, chemického potenciálu a formuloval známe fázové pravidlo. Gibbsovými prácami sa preto začína nielen druhá etapa v rozvoji fyzikálno-chemickej analýzy, ale aj nová epocha v histórii chémie [2, str. 25].

Zásľuhu na preniknutí učenia o fázach do chemických laboratórií majú predovšetkým van der Waals a Roozeboom. Ďalší rozvoj je spätý s menami — opäť uvedme iba tie najvýznamnejšie — van't Hoff, Schreinemakers, Kurnakov, Tammann, Žemčužnyj. Vo väčších štátoch sa vytvorili vedecké kolektívy, ktoré sa začali plánovito zaoberať rozvojom a aplikáciou fyzikálno-chemickej analýzy. Preto mohli N. S. Kurnakov a S. F. Žemčužnyj r. 1913 ohlásiť zrodenie novej oblasti chemickej vedy, ktorú nazvali fyzikálno-chemická analýza [2, str. 20].

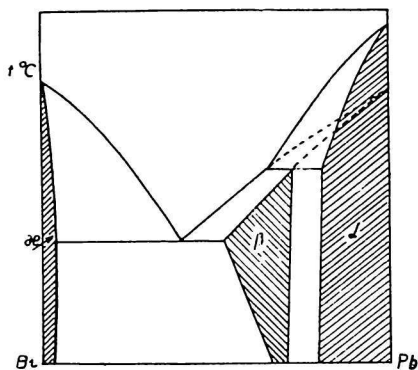
3. Definícia fyzikálno-chemickej analýzy ako vedy

Aby malo zmysel definovať fyzikálno-chemickú analýzu ako vedu, je potrebné rozhodnúť základnú otázku, totiž či je fyzikálno-chemická analýza vôbec vedou a či nejde len o metódu, ktorá na základe zostrojovania diagramov „vlastnosť — zloženie“ slúži na zisťovanie tých alebo iných zákonitostí. Je pravda, že aplikácia fyzikálno-chemickej analýzy je neobyčajne mnohostranná, lebo fyzikálno-chemická analýza ako metóda slúži celému radu rozličných odvetví: anorganickej a organickej chémii a technológii, analytickej chémii, chémii silikátov, hutníctvu atď. Ale nepochybne existujú partie, ktoré majú univerzálny význam pre fyzikálno-chemickú analýzu ako celok, bez ohľadu na to, kde sa konkrétne aplikujú. Tieto partie sa rozvíjajú na základe všeobecných zákonov a vzťahov s použitím teoretického aparátu matematiky, termodynamiky atď., bez bezprostrednej súvislosti s konkrétnym skúmaným objektom. Preto podľa môjho názoru fyzikálno-chemická analýza je samostatná vedná oblasť fyzikálnej chémie, ktorá má svoj predmet skúmania, hoci je úzko spojená s metódou, ktorá sa stala pre fyzikálno-chemickú analýzu charakteristickou, totiž so zisťovaním závislostí „vlastnosť—zloženie“

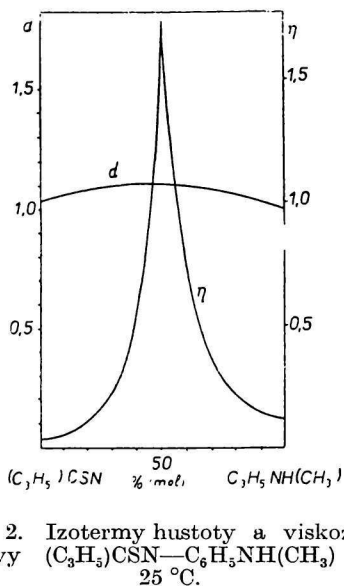
Predmetom fyzikálno-chemickej analýzy sú sústavy jednozložkové a viaczložkové, homofázové a heterofázové, v ktorých prebiehajú fyzikálne a fyzikálno-chemické zmeny. Stručne povedané, fyzikálno-chemická analýza skúma tzv. chemické sústavy.

V tejto časti definície fyzikálno-chemickej analýzy ako vedy je problém v tom, či k predmetu fyzikálno-chemickej analýzy patria aj jednozložkové sústavy. Názory rozličných bádateľov sa rozchádzajú [2, str. 20; 14, str. 192;

16, str. 16]. Podľa mojej mienky je potrebné v tejto otázke pridržiavať sa hlboko pravdivého výroku G. G. Urazova: „Správnu predstavu o podstate a vlastnostiach látok získavame nie iba štúdiom samotnej látky ako takej, ale aj jej skúmaním v procese vzájomného pôsobenia s inými látkami v podmienkach kontinuitnej zmeny faktorov ovplyvňujúcich priebeh procesu“* [16, str. 20]. Oprávnenosť tohto názoru ilustruje napríklad fázový diagram binárnej sústavy Bi—Pb [1, str. 83], na ktorom vystupuje tuhý roztok „imaginárnej“ modifikácie Pb (obr. 1). Okrem toho i samotná experimentálna prax hovorí za to, aby do systémov, ktoré tvoria predmet fyzikálno-chemickej analýzy, boli pojaté aj jednozložkové sústavy.



Obr. 1. Schematické zobrazenie fázového diagramu Bi—Pb.



Obr. 2. Izotermy hustoty a viskozity sústavy $(C_3H_5)_3CSN—C_6H_5NH(CH_3)$ pri $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Úlohou fyzikálno-chemickej analýzy je určovať funkcionálnu závislosť číselných hodnôt fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických vlastností od faktorov určujúcich stav danej sústavy. Fyzikálno-chemická analýza sa teda zaoberá hľadaním závislosti typu „vlastnosť—faktor existencie danej sústavy“

Táto definícia je všeobecnejšia, než ako sa často uvádza v literatúre [2, str. 14]; berie ohľad na skutočnosť, že najmä v súčasnej dobe stále väčšiu dôležitosť nadobúda štúdium sústav, ktoré sa nachádzajú v nerovnovážnom stave, teda keď sa v úlohe parametra objavuje aj čas. Tento fakt však nijako neznižuje dôležitosť štúdia rovnovážnych systémov; existuje totiž určitá funkcionálna závislosť — hoci je vo väčšine prípadov dosiaľ známa iba v prvom priblížení — medzi vlastnosťami sústav v rovnovážnom a nerovnovážnom stave.

* Volný preklad autora.

Cielom fyzikálno-chemickej analýzy je:

a) na základe matematického rozboru zistených závislostí typu „vlastnosť—faktor existencie“ jednak stanoviť počet, hranice existencie a chemickú povahu fáz koexistujúcich za daných podmienok v skúmanej sústave (t. j. zostrojiť fázový diagram danej sústavy), jednak zostrojiť diagramy ostatných vlastností danej sústavy vôbec;

b) v spolupráci s inými vednými odbormi zistiť príčinu konkrétneho priebehu rozličných druhov študovaných vlastností v závislosti od chemickej povahy zložiek, t. j. od vlastností atómov (iónov), ktoré sa v týchto zložkách nachádzajú, a zovšeobecnením týchto závislostí dospieť k možnosti matematického určenia ľubovoľnej vlastnosti sústavy pri definovaných vnútorných i vonkajších parametroch;

c) získané poznatky využiť na rozpracovanie teoretických a praktických problémov syntézy nových látok s vopred určenými vlastnosťami.

Tieto definície odrážajú historický vývoj, ktorým prešla fyzikálno-chemická analýza. Je celkom prirodzené, že mnohé predtým platiace tézy boli prekonané a nahradené novými. Týka sa to napríklad všeobecnejšej definície „vlastnosť—faktor existencie“ namiesto predtým používanej „vlastnosť—zloženie“, resp. „vlastnosť—faktor rovnováhy“ [2, str. 14]. Rovnako sa vývojom prekonáva téza, že fyzikálno-chemická analýza síce opisuje, aké zmeny prebiehajú v danej sústave, ale nie je schopná odpovedať na otázku, prečo prebiehajú [2, str. 17].

V súčasnej dobe umožňuje fyzikálno-chemická analýza vysvetliť príčiny priebehu rozličných vlastností vďaka spolupráci s inými vednými odbormi. Pritom využíva ich aparát pre riešenie svojich cieľov; sú to najmä štatistická termodynamika, kvantová mechanika, ďalej kryštalochémia, ktorej poznatky sa využívajú napríklad na objasnenie problematiky daltonidov a bertolidov, všeobecná teória ťažiska a topoanalytická teória mnohozložkových fázových diagramov atď.

Tak isto je vývojom prekonaný názor, ako by sa fyzikálno-chemická analýza redukovala na grafické zobrazenie experimentálnych údajov; rovnako nevystihuje v plnej šírke podstatu problému ani výrok N. S. Kurnakova [2, str. 16], podľa ktorého fyzikálno-chemická analýza je „geometrickou metódou skúmania chemických premien“

4. Vlastnosti, ktoré skúma fyzikálno-chemická analýza

Veľký počet a mnohotvárnosť rozličných vlastností, ktorých závislosť od faktora existencie skúma fyzikálno-chemická analýza, robí z tejto vedy neobyčajne účinný nástroj na poznanie prírodných zákonov a teda aj ich ovládnutie a využitie. Pri štúdiu chemických sústav treba dôsledne dodržiavať zásadu,

že ani jedna z vlastností, skúmaná izolovane, nestačí vo všeobecnom prípade pre správne pochopenie dejov prebiehajúcich v sústave. Preto treba vždy robiť komplexné premeriavanie niekoľkých rozličných vlastností. Prednosť komplexného skúmania nespočíva len v tom, že za každých okolností treba získať čo možno najväčší počet údajov nameraných nezávisle od seba, ale aj v tom, že nie každá vlastnosť rovnako citlivo odzrkadľuje zmenu vo vzájomnom pôsobení komponentov sústavy. V tomto zmysle citlivosť metódy pre sledovanie prebiehajúcej zmeny a jej presnosť sú dva celkom odlišné pojmy.

Napríklad špecifickú váhu môžeme stanoviť s presnosťou $1 \cdot 10^{-3} \%$, ale napriek tomu z priebehu závislosti „špecifická váha—zloženie“ často nemôžeme urobiť nijaký záver, pretože vznik chemickej zlúčeniny je sprevádzaný príliš malou zmenou špecifickej váhy. Naopak viskozitu určujeme s relatívnou chybou asi 0,1—1,0 % alebo aj väčšou, no jednako viskozita sa v celom rade prípadov uplatňuje ako veľmi citlivé kritérium, pretože tvorba chemických zlúčenín v kvapalnej fáze je často sprevádzaná zvýšením viskozity o 1—2 rády. Platí to najmä pre sústavy organických látok, ako to vidieť na obr. 2.

S rozvojom fyzikálno-chemickej analýzy ako vedy ustavične rastie počet študovaných typov závislostí „vlastnosť—faktor existencie“. Zatiaľ čo r. 1928 spomína Kurnakov 26 rozličných typov týchto závislostí [2, str. 18], obsahuje ich tab. 1, ktorú uvádza M. I. Šachparonov [14, str. 193—194] a ktorú interpretujeme, už 55. Hoci vlastnosti, ktoré uvádza Šachparonov, vzťahujú sa len na roztoky, dáva tab. 1 predstavu o rozmanitosti metód, ktoré využíva fyzikálno-chemická analýza.

V literatúre sa stretávame aj s menej obvyklými typmi závislostí. Je napríklad známe, že mnohé vlastnosti iónových zlúčenín úzko súvisia s veľkosťou náboja a polomerom iónov, z ktorých sa skladajú. Niektoré z týchto závislostí, napr. „iónové polomery—súčet hydratačných tepiel“ „iónové polomery—rozpušťačie teplo“, „iónové polomery—teplota topenia“ (všetko pre určitý typ solí) atď., uvádza K. B. Jacimirskij [7, str. 203 n.]. Publikovanie závislostí týchto typov názorne ukazuje, ako sa fyzikálno-chemická analýza stále viac stýka s vednými odbormi, ktoré sa zaoberajú problematikou štruktúry látok.

V analytickej chémii sa dobre uplatnili závislosti typu „optická hustota—pH“, „optická hustota—zloženie“ atď. [3, str. 225 n.].

Veľká rozmanitosť a nesúrodosť skúmaných vlastností predurčuje fyzikálno-chemickú analýzu za typického predstaviteľa kolektívnej vedy.

Podstatný pokrok zaznamenali v posledných rokoch aj experimentálne metódy slúžiace na stanovenie konkrétneho tvaru závislosti „vlastnosť—faktor existencie“: Ustavične sa zdokonaľujú TA a DTA a stále častejšie sa používajú i pre kvantitatívne určovanie množstva reagujúcich látok. Nové pokroky sa dosiahli v rozpracovaní metodiky elektródového, ako aj bezelek-

Tabuľka 1

Najdôležitejšie vlastnosti roztokov, ktoré študuje fyzikálno-chemická analýza

I. Rovnovážne vlastnosti

A. Vlastnosti homogénnych roztokov

- | | |
|--|---|
| a) Tepelné: | 19. dvojlom svetla v magnetickom poli |
| 1. tepelná kapacita | 20. otáčanie polarizačnej roviny v magnetickom poli (Faradayov jav) |
| 2. zlučovacie teplo | 21. fluorescenčné spektrá |
| 3. termodynamický potenciál | |
| 4. entropia | d) Elektrické: |
| 5. aktívny koeficient | 22. dielektrická konštanta a jej teplotný koeficient |
| b) Termomechanické: | 23. elektromotorická sila |
| 6. hustota a špecifický objem | 24. termoelektrická sila |
| 7. koeficient tepelnej rozťažnosti | 25. elektrostriekcia |
| 8. izotermická stlačiteľnosť | |
| 9. adiabatická stlačiteľnosť | e) Magnetické: |
| 10. tvrdosť | 26. permeabilita a susceptibilita |
| 11. moduly pružných deformácií | 27. koerzitívna sila |
| c) Optické: | 28. magnetostrickcia |
| 12. absorpčné spektrá | 29. termomagnetický efekt |
| 13. intenzita rozptylu svetla | f) Akustické: |
| 14. stupeň depolarizácie rozptylu svetla | 30. rýchlosť šírenia zvukových vln |
| 15. index lomu | g) Štruktúrne: |
| 16. otáčanie polarizačnej roviny | 31. mriežková konštanta |
| 17. dvojlom svetla | |
| 18. dvojlom svetla v elektrickom poli (Kerrov jav) | |

B. Vlastnosti roztokov ako zložiek heterogénnych sústav

- | | |
|--|--|
| 32. tavitelnosť a rozpustnosť | 37. zloženie tuhej fázy, ktorá je v rovnováhe s roztokom |
| 33. celkový a parciálny tlak nasýtenej pary | 38. rozdeľovací koeficient látky v dvoch kvapalných fázach |
| 34. hustota nasýtenej pary | 39. povrchové napätie |
| 35. teplota varu | 40. teplo zmáčania |
| 36. zloženie pary, ktorá je v rovnováhe s roztokom | |

C. Vlastnosti roztokov, ktoré sú v osmotickej rovnováhe

41. osmotický tlak

II Vlastnosti spojené s porušením stavu termodynamickej rovnováhy

- | | |
|--|--|
| a) Tepelné: | 8. magnetická relaxácia |
| 1. tepelná vodivosť | e) Akustické: |
| b) Termomechanické: | 9. absorpcia zvuku |
| 2. viskozita | f) Dynamicko-optické: |
| 3. výtokový tlak | 10. dvojlom svetla v prúdiacom prostredí (Maxwellov jav) |
| c) Elektrické: | 11. akustický dvojlom svetla |
| 4. elektrický odpor a jeho teplotný koeficient | g) Dynamické: |
| 5. elektrické straty | 12. doba relaxácie |
| 6. elektrokinetický potenciál | h) Chemické: |
| d) Magnetické: | 13. kryštalizačná rýchlosť |
| 7. galvanomagnetický efekt | 14. rýchlosť chemickej reakcie |

tródového stanovenia elektrickej vodivosti. Zdokonalilo sa meranie viskozity, povrchového napätia atď. v oblasti vysokých teplôt. Do laboratórií úspešne preniká vysokoteplotná röntgenografia. Pri štúdiu fázových prechodov II. druhu sa veľmi dobre osvedčil termoelektrický spôsob skúmania zmien v zliatinách. Mnohé vlastnosti látok sa preštudovali až do tlakov $1 \cdot 10^4$ až $1 \cdot 10^5$ atm. Cennou pomôckou v rukách výskumníkov sa stal ultrazvuk. Obzvlášť efektívnym sa ukázalo použitie rádioizotopov, ktoré okrem iného jednak podstatne zjednodušilo mnohé metódy skúmania, jednak prenikavo rozšírilo citlivosť našich meracích metód. Pre rozličné špeciálne účely sa uplatnilo aj meranie elektromotorických síl a anódových potenciálov zliatin, určovanie dielektrickej konštanty sústav, fázová mikroanalýza, spektrofotometrická analýza atď.

5. Význam fyzikálno-chemickej analýzy pre anorganickú chémiu a technológiu

Pre anorganickú chémiu má veľkú dôležitosť otázka vzniku nových zlúčenín v anorganických systémoch. Práve tu sa ukazuje účinnosť použitia diagramov „vlastnosť—faktor existencie“, ktoré umožňujú identifikovať chemickú zlúčeninu bez toho, že by bolo potrebné izolovať ju zo sústavy.

Z rozličných typov závislostí sa v anorganickej chémii a technológii najviac uplatňujú fázové diagramy, na ktorých je vybudovaná celá technológia minerálnych solí.

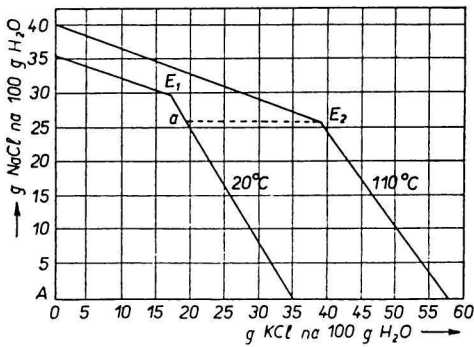
Základnou podmienkou pre oddelenie solí z ich vodného nasýteného roztoku striedavým ohrievaním a ochladzovaním je, aby rozdiel pomerov koncentrácií týchto solí v eutonickom roztoku bol pri rôznych teplotách dostatočne veľký. Ak sú obidva pomery približne rovnaké, je tento spôsob oddeľovania solí technologicky nevýhodný.

Geometricky to znamená, že uhol priamok AE_1 a AE_2 musí byť čo najväčší (A je figuratívny bod čistej vody, E_1, E_2 sú invariantne eutonické body pri teplotách t_1, t_2). Ak body A, E_1, E_2 ležia prakticky na jednej priamke, oddeľovanie solí zahrievaním a chladením je neracionálne.

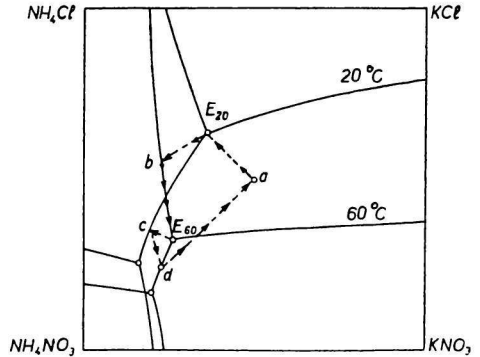
Napríklad v sústave $H_2O-KCl-NaCl$ je pomer $\frac{KCl}{NaCl} = 0,55$ pri $20^\circ C$ a $1,50$ pri $110^\circ C$. Oddelenie obidvoch solí je preto technicky výhodné. Naproti tomu v sústave $H_2O-KCl-K_2SO_4$ je pomer $\frac{KCl}{K_2SO_4} \sim 23$ pri $0^\circ C$ a $24,2$ pri $100^\circ C$ [17]; oddeľovanie solí je teda technicky nevýhodné.

Pre ilustráciu uvedme princíp spracovania sylvinitu na KCl z hľadiska diagramu rozpustnosti (obr. 3). Uvádame zaokrúhlené údaje o rozpustnosti KCl a $NaCl$ v eutonických bodoch E_1, E_2 :

$t^\circ C$	bod	$KCl, g/100 g H_2O$	$NaCl, g/100 g H_2O$
20	E_1	16,5	30,0
110	E_2	39,0	26,0



Obr. 3. Projekcia fázového diagramu $H_2O-KCl-NaCl$ s izotermami $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $110\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 4. Schematické zobrazenie projekcie fázového diagramu recipročnej sústavy $KCl + NH_4NO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NH_4Cl$ s izotermami $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$.

Východisková surovina obsahuje napr. 25 % (váž.) KCl a 75 % (váž.) NaCl. Do procesu jej berieme také množstvo, aby sa práve rozpustil všetok KCl. Teda napríklad na 100 kg vody vezmeme do práce 156 kg sylvinitu, z neho prejde do roztoku 39 kg KCl a 26 kg NaCl; nerozpustené zostane 91 kg NaCl.

	H_2O , kg	KCl, kg	NaCl, kg
východisková zmes	100	39	117
roztok $110\text{ }^\circ\text{C}$	100	39	26
tuhý zvyšok	—	—	91

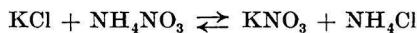
Figuratívny bod roztoku $110\text{ }^\circ\text{C}$ odpovedá na diagrame bodu E_2 . Teraz ochladíme na $20\text{ }^\circ\text{C}$. Bod E_2 vzhľadom na izotermu $20\text{ }^\circ\text{C}$ je v poli primárnej kryštalizácie KCl; bude sa teda pri ochladzovaní vylučovať KCl, zatiaľ čo figuratívny bod roztoku sa bude pohybovať z bodu E_2 po rovnobežke s osou KCl až do priesečníka s izotermou $20\text{ }^\circ\text{C}$ (bod a).

Zloženie bodu a : 17 kg KCl a 26 kg NaCl na 100 kg H_2O .

	H_2O , kg	KCl, kg	NaCl, kg
roztok $110\text{ }^\circ\text{C}$	100	39	26
roztok $20\text{ }^\circ\text{C}$	100	17	26
tuhý zvyšok	—	22	—

Pri ochladení na $20\text{ }^\circ\text{C}$ sme teda z pôvodného množstva 39 kg získali celkovo 22 kg, t. j. 56,4 %. Roztok $20\text{ }^\circ\text{C}$ po odfiltrovaní kryštálov KCl sa ohreje a znovu slúži na vylúhovanie sylvinitu.

Ako druhý prípad opíšeme stručne jeden z variantov spracovania zmesi NH_4NO_3 a KCl na KNO_3 , NH_4Cl a zmes $NH_4Cl + KCl$ v teplotnom intervale $20\text{ }^\circ\text{C}$ až $60\text{ }^\circ\text{C}$. Projekcia fázového diagramu vodnej recipročnej sústavy



s izotermami $20\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ je na obr. 4.

Východiskovým bodom je bod a pri $60\text{ }^{\circ}\text{C}$; sústavu ochladíme na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; potom bod a je v oblasti primárnej kryštalizácie KNO_3 , ktorá prebieha, kým figuratívny bod kvapalnej fázy neprejde do bodu E_{20} . Po oddelení KNO_3 zahrejeme roztok o zložení určenom bodom E_{20} znova na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri izotermickom odparovaní sa vylučujú na dráhe $E_{20}-b$ kryštály KCl . V bode b je roztok nasýtený súčasne KCl i NH_4Cl ; preto pri pokračujúcom odparovaní vody kryštaluje zmes obidvoch látok a figuratívny bod kvapalnej fázy prejde do invariantného eutonického bodu E_{60} . Tuhé fázy oddelíme filtráciou a roztok ochladíme na $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; po dráhe $E_{60}-c$ kryštaluje ďalší podiel KNO_3 . Po jeho odstránení roztok znovu zahrejeme na $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a izotermicky odparujeme vodu; pritom po dráhe $c-d$ kryštaluje NH_4Cl . Do roztoku d pridáme patričné množstvo KCl , NH_4NO_3 a vody, čím dospejeme znovu do bodu a a cyklus sa týmto uzatvára. Množstvo vylúčených solí a odparenej vody je možné na základe fázového diagramu presne určiť.

Celkom obdobne sa uskutočňujú aj iné konverzie, napríklad príprava KNO_3 zo sústavy $\text{KCl} + \text{NaNO}_3$, NH_4Cl z $\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KClO_3 z $\text{KCl} + \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ atď. Treba zdôrazniť, že na základe fázového diagramu je možné nielen vypočítať konverziu za daných konkrétnych podmienok, ale možno stanoviť i optimálne podmienky pre danú reakciu.

Účinne sa fázové diagramy využívajú aj pri príprave kyslého uhličitanu sodného Solvayovým spôsobom. Recipročnými sústavami sú i početné systémy prírodných solí, napríklad $\text{NaCl} + \text{MgSO}_4$, $\text{KCl} + \text{MgSO}_4$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$ a ich komplexovanejšie kombinácie.

Fázové diagramy sa však uplatňujú aj pri vysokých teplotách. Napríklad pri príprave karbidu bóru treba pracovať pri teplote pod $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$, pretože ináč dochádza k peritektickému rozpadu B_4C [10, str. 56] (obr. 5).

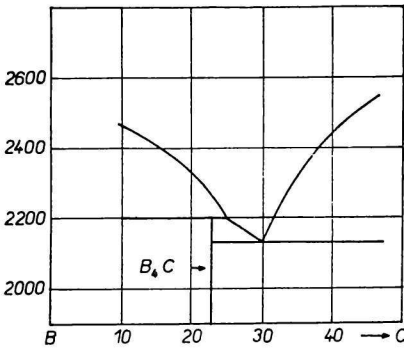
Pre elektrometalurgiu ľahkých kovov je typické komplexné využitie mnohých zákonitostí fyzikálno-chemickej analýzy; azda najviac sa uplatňujú pri voľbe vhodných elektrolytov pri výrobe hliníka. Fázové diagramy tu čiastočne ustupujú do pozadia a sú zamieňané jednoduchšími diagramami likvidusa, ktoré postačujú, pretože elektrolýza prebieha iba v kvapalnej fáze nad teplotou primárnej kryštalizácie.*

Značný význam nadobudli diagramy špecifická váha—zloženie; súvisí to so skutočnosťou, že hliník, ktorý sa hromadí na dne elektrolyzéro, svojou špecifickou váhou (pri $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ $2,29\text{ g/cm}^3$) sa pomerne málo líši od špecifickej váhy elektrolytu pri tej istej teplote $2,06-2,14\text{ g/cm}^3$. Preto sa nemôžu vo väčšom množstve použiť také prímеси, ktoré by spôsobili zväčšenie špecifickej váhy elektrolytu (obr. 6).

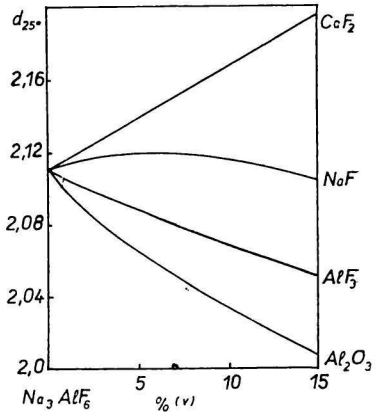
Azda ešte väčší význam pre racionalizáciu výroby má závislosť elektrickej vodivosti od zloženia. Okolo 40% (asi 2 V) celkového spádu napätia pripadá na ohmický odpor vlastného elektrolytu. Preto sa problematike elektrickej

* Toto je charakteristické i pre ostatné procesy elektrolýzy pri vysokých teplotách, nie však pre elektrotermiu.

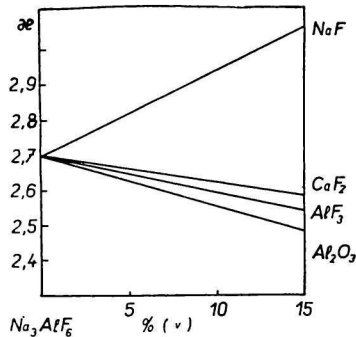
vodivosti ustavične venuje veľká pozornosť tak z teoretickej a experimentálnej, ako aj z technologickej stránky (obr. 7).



Obr. 5. Schematické zobrazenie fázového diagramu B—C.



Obr. 6. Vplyv CaF_2 , NaF , AlF_3 a Al_2O_3 na hustotu roztaveného kryolitu pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. Vplyv CaF_2 , NaF , AlF_3 a Al_2O_3 na elektrickú vodivosť roztaveného kryolitu pri $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Iným dôležitým faktorom ovplyvňujúcim správny priebeh elektrolýzy a súvisiacim s elektrickou vodivosťou je viskozita. K parametrom, ktoré sa pravidelne študujú v závislosti od zloženia, patrí i povrchové napätie a zmáčanie, ktorých dôležitosť obzvlášť vzrástla práve v poslednom čase v spojitosti s niektorými významnými technologickými zmenami pri výrobe hliníka.

Z hľadiska ekonomiky i technológie sa uplatňujú aj závislosti ďalších typov; najdôležitejšie z nich sú tlak pár elektrolytu, rozpustnosť a straty hliníka v taveninách.

V nedávnej dobe znova vzrástol i v priemysle výroby hliníka záujem o množstvo fázové diagramy zmesí solí vhodných pre elektrolýzu, a to nie z dôvodov technológie procesu, ale z dôvodov analytickej kontroly zloženia

elektrolytov, ktoré sa mení v procese elektrolýzy (tzv. kryštálooptická analýza) [8].

K týmto „klasickým“ príkladom aplikácie fyzikálno-chemickej analýzy sa v posledných rokoch pridružil celý rad nových príkladov. Z najznámejších uveďme problematiku polovodičov, dielektrík, žiaruvzdorných zliatin a vzácnych kovov.

Pri štúdiu polovodičov sa napríklad ukázalo, že pôsobenie prímiesí, ktoré majú úlohu donorov alebo akceptorov, závisí od typu fázového diagramu, ktorý vytvára spolu základný prvok a prímies. Charakter chemického vzájomného pôsobenia medzi základným prvkom a prímiesou sa prejavuje napríklad i v kryštálovej štruktúre ich zlúčenín; mnohé zlúčeniny, ktoré majú určitý typ štruktúry, vyznačujú sa analogickými vlastnosťami polovodičov.

Búrliivy rozvoj techniky si vynucuje prípravu zliatin, ktoré by vydržali pôsobenie vysokých a veľmi vysokých teplôt za súčasného mechanického namáhania alebo pôsobenia agresívneho prostredia. V tomto odvetví fyzikálno-chemická analýza úzko spolupracuje s fyzikou kovov.

Rovnako i problematika dielektrík úzko súvisí s fyzikálno-chemickou analýzou mnohozložkových systémov, ktoré sú vytvorené zo zmesí solí a kyslíčnikov (uveďme napríklad len známu sústavu BaO—TiO_2 , ktorej vlastnosti veľmi upútali pozornosť teoretikov i praktikov).

Rozvoj uvedených nových odvetví — technológie polovodičov, žiaruvzdorných zliatin i dielektrík — vyžaduje dôkladné štúdium vlastností celého radu vzácnych prvkov, ako sú napr. aktinidy, lantanidy, ale aj titán, berýlium atď. Za tým účelom bol zostrojený veľký počet nielen fázových, ale aj iných diagramov, čo umožnilo odkryť rad zákonitostí pôsobenia prímiesí na chovanie sústav týchto prvkov a tým vytvoriť predpoklady pre ich široké využitie v priemysle.

LITERATÚRA

1. Agejev N. V *Metalličeskije sojedinenija*, Izv. sektora fiz.-chim. analiza 27, 75—85 (1956). — 2. Anosov V J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, Moskva—Leningrad 1947. — 3. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, Kiev 1955. — 4. Drátovský M., Ebert M., *O fyzikálně chemické analyse*, Sov. věda — chemie 5, 481—494 (1955). — 5. Ebert M., *Singulární body chemických diagramů*, Sov. věda — chemie 5, 501—502 (1955). — 6. Gál T., *Vznik a význam fyzikálně chemické analýzy*, Sov. věda — chemie 5, 495—500 (1955). — 7. Jacimirskij K. B., *O diagrammach tipa ionnyje radiusy — svojstvo*, Izv. sektora fiz.-chim. analiza 19, 202—210 (1949). — 8. Kompanijec M. F., *Kristallografická analiza v aluminiovom proizvodstve*, Moskva 1959. — 9. Malinovský M., Matiašovský K., *Význam fyzikálno-chemickej analýzy pre chemickú technológiu a hutníctvo*, Naša veda 6, 50—59 (1959). — 10. Mejerson G. A., Samsonov G. V *K voprosu ob uslovijach polučeniya karbida bora*. Bor. Trudy konferencii po chimii bora i jeho sojedinenij, Moskva 1958, 52—57.

11. Regner A., *Theoretické základy anorganické technologic*, Praha 1954. — 12. Solovjev J. I., *Očerki istorii fiziko-chimičeskogo analiza*, Moskva 1955. — 13. Spravočnik po rastvorivosti mnogokomponentnych vodno-solevych sistem I, 144—172, 1953. — 14. Šachparonov M. I., *Vvedenije v molekularnuju teoriju rastvorov*, Moskva 1956. — 15. Tananajev I. V *Ispolzovanie fiziko-chimičeskogo analiza v analitičeskoj chimii*, Chim. nauka i promyšlennost 4, 178—185 (1959). — 16. Urazov G. G., Sirota N. N., *Fiziko-chimičeskij analiz kak otdel obščej i neorganičeskoj chimii i fiziki kondensirovannyh sistem*, Fizika i fiziko-chimičeskij analiz (I), Sbornik nauč. trudov 30, 3—36, Moskva 1957. — 17. Viktorov M. M., *Grafičeskije rasčety v tehnologii mineralnych veščestv*, Leningrad 1954.