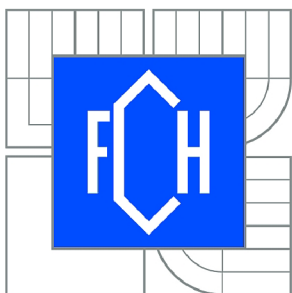




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

INTERAKCE HALOGENIDŮ LANTANIDŮ S KONSTRUKČNÍMI MATERIÁLY APARATUR

INTERACTION OF LANTHANIDE TRICHLORIDES WITH THE CONSTRUCTION
MATERIALS OF A PURIFICATION APPARATUS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

RADOSLAV NOVOTNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. LUKÁŠ RICHTERA, Ph.D.

BRNO 2010



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0454/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Radoslav Novotný	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Interakce halogenidů lantanidů s konstrukčními materiály aparatur

Zadání bakalářské práce:

Cílem práce je shrnutí dosavadních poznatků o reakcích chloridů lanthanidů a jejich nižších hydrátů s vybranými kovovými a nekovovými materiály při teplotách okolo 1000 °C. Uvedené teploty jsou nutné k finálnímu přečištění těchto chloridů sublimací. Na základě zjištěných poznatků budou navrženy optimální a komerčně dostupné materiály pro sestavení aparatury umožňující provedení potřebné purifikace v laboratorních podmínkách.

V rámci práce budou provedeny praktické experimenty vedoucí k ověření resp. zjištění chemické identity produktů vzniklých reakcí vybraných materiálů s chloridy lanthanidů.

Termín odevzdání bakalářské práce: 28.5.2010

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Radoslav Novotný
Student(ka)

RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bezvodé halogenidy lanthanoidů jsou výchozí surovinou pro přípravu jejich různých sloučenin, ale také čistých kovů. Naše fakulta je využívá pro syntézy organokovových katalyzátorů. Tyto látky jsou velice citlivé na přítomnost vlhkosti a kyslíku. Halogenidy lanthanoidů jsou komerčně dostupné v hydratované nebo bezvodé formě.

Tato práce je členěna do 8 kapitol a zabývá návrhem materiálu aparatury, určené k sublimačnímu přečištění bezvodých chloridů lanthanoidů. Úvodní kapitoly popisují vlastnosti a přípravu bezvodých halogenidů. Následující pojednávají o sublimaci a korozi materiálů aparatury. V posledních kapitolách je její nákres, technický výkres a dostupnost jednotlivých dílů na její stavbu.

Tato práce má za cíl vytvořit teoretický podklad stavby samotné aparatury a jejího uvedení do provozu.

ABSTRACT

Lanthanide halides are the base material for preparation a different compounds, but also the pure metals. Our faculty is used for the syntesis organometallic catalyst. This compounds are very sensitive to the presence of moisture and oxygen. Lanthanide halides are commercially available in anhydrous or hydrated form.

This thesis is devided eight chapters and deals with matherial of the apparatus, which is designed to sublimation of anhydrous lanthanide halides. Initial chapters described the properties and preparation this substances. Following are on the sublimation and corrosion materials. In the last chapter is the skeleton sketch, layout and a availability parts of construction.

The aim of this work was to create theoretical basis of construction aparatus and commissioning.

KLÍČOVÁ SLOVA

chloridy lanthanoidů, sublimace, čištění, koroze, křemenné sklo, molybden

KEYWORDS

lanthanide halides, sublimation, purification, corrosion, quartz glass, molybdenum

NOVOTNÝ, R. *Interakce halogenidů lanthanoidů s konstrukčními materiály aparatur*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Lukáš Richtera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje byly správně a úplně citovány. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce RNDr. Lukáši Richterovi, Ph.D. za odborné vedení a řadu cenných rad. Dále bych chtěl poděkovat všem, kteří se mnou sdíleli své zkušenosti a bez jejichž účasti by tato práce nemohla vzniknout.

ÚVOD

1	CHLORIDY LANTHANOIDŮ	7
1.1.1	Úvod.....	7
1.1.2	Fyzikální vlastnosti lanthanoidů a jejich halogenidů	8
1.1.3	Struktura a koordinační sféra	11
1.1.4	Příprava halogenidů lanthanoidů LnX_3	13
1.1.5	Příprava bezvodých chloridů lanthanoidů.....	13
1.1.6	Přímá příprava bezvodých chloridů	14
1.2	Sublimace.....	16
1.2.1	Teorie	16
1.2.2	Sublimace za atmosférického tlaku.....	17
1.2.3	Sublimace za sníženého tlaku	17
1.2.4	Mrazová sublimace	17
1.2.5	Sublimace chloridů lanthanoidů.....	17
2	KOVY.....	17
2.1	Koroze.....	17
2.1.1	Chemická koroze.....	17
2.1.2	Kinetika chemické koroze.....	18
2.1.3	Koroze kovů v plynech	19
2.1.4	Vlastnosti vysokoteplotních korozních vrstev	20
2.2	Platina	20
2.2.1	Úvod.....	20
2.2.2	Fyzikální a chemické vlastnosti platiny	20
2.2.3	Sloučeniny platiny.....	21
2.2.4	Reaktivita platiny	21
2.3	Molybden	22
2.3.1	Úvod.....	22
2.3.2	Fyzikální a chemické vlastnosti molybdenu	23
2.3.3	Sloučeniny molybdenu.....	23
2.3.4	Reaktivita v prostředích	24
2.3.5	Reaktivita za vysokých teplot	25
3	SKLO.....	26
3.1	Křemenné sklo	26
3.1.1	Úvod.....	26
3.1.2	Neprůhledné křemenné sklo.....	26
3.1.3	Čiré křemenné sklo	26
3.1.4	Struktura skla	26
3.1.5	Krystalizace skla	26
3.1.6	Odolnost proti náhlým změnám teploty.....	27
3.1.7	Chemická odolnost.....	27
4	NÁVRH APARATURY	27
4.1	Parametry	27
4.1.1	Vakuum.....	27
4.1.2	Inertní plyny	28

4.1.3	Pícky.....	29
4.1.4	Kohouty.....	32
4.1.5	Spoje aparatury.....	32
4.2	Schéma zařízení.....	32
4.3	Nákres aparatury.....	33
5	MATERIÁL APARATURY.....	34
5.1	Typy, cena a dostupnost komerčních materiálů.....	34
5.1.1	Dostupnost halogenidů lanthanoidů.....	34
5.1.2	Platina.....	34
5.1.3	Molybden.....	34
5.1.4	Křemenné sklo.....	34
5.2	Návrh materiálu na aparaturu.....	34
6	ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLU.....	35
7	KOROZE APARATURY.....	35
7.1	Křemenné sklo.....	35
7.2	Molybden.....	35
8	ANALÝZA PRODUKTŮ KOROZE.....	35
8.1	Typy použitelných analýz.....	35
8.1.1	Analýza křemenné části.....	36
8.1.2	Analýza molybdenové části.....	36
8.2	Výběr nejvhodnější metody.....	36
9	ZÁVĚR.....	37
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	38
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	41

ÚVOD

Halogenidy lanthanoidů LnX_3 jsou výchozí surovinou pro přípravu jejich nejrůznějších sloučenin, ale také čistých kovů. V případě našich potřeb jsou výchozí suroviny pro syntézy organických katalyzátorů. Z tohoto důvodu je třeba, aby tyto chloridy byly bezvodé a bez nečistot. Tyto halogenidy lze koupit v hydratované formě nebo přímo bezvodé. Cena mezi hydratovanou a bezvodou formou halogenidu je velice rozdílná. Z finančního hlediska je výhodnější koupě hydratovaného halogenidu lanthanoidu o nižší čistotě a přímo v laboratoři provést jeho dehydrataci a následně sublimační přečištění. Materiál sublimační aparatury musí odolávat podmínkám sublimace. Ta probíhá za velmi nízkých tlaků a teplot kolem $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě je většina materiálů velice reaktivních a může docházet k reakci aparatury s přečištěným chloridem lanthanoidu.

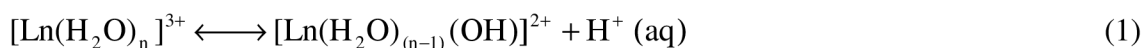
1 CHLORIDY LANTHANOIDŮ

1.1.1 Úvod

Prvky vzácných zemin tvoří spolu s aktinoidy samostatnou chemickou skupinu v periodické soustavě prvků.[1] V přírodě se vyskytují ve formě minerálů. Zdrojem těchto prvků jsou především směsné minerály monazit a bastenzit. Rozdělení na jednotlivé Ln bylo zpočátku prováděno frakční krystalizací, dle rozdílů bazicity iontů a rozpustnosti jejich sloučenin. Nyní se používá k separaci těchto látek iontově výměnná chromatografie.[2] Lanthanoidy vystupují díky své elektronegativitě (Ce – 1,12 po Lu – 1,25) téměř ve všech sloučeninách ve formě kationtů. Promethium nemá žádný stabilní izotop a proto se vyskytuje ve stopovém množství v uranových rudách. Mnohé z lanthanoidů ($\text{Ce}^{3+} - [\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$) vykazují paramagnetické vlastnosti. To je způsobeno nepárovými elektrony, které vykazují magnetický moment. Dipóly v paramagnetické látce jsou z důvodu tepelných kmitů náhodně natočeny. Celkový magnetický moment je proto nulový, vzniká až působením vnějšího magnetického pole.[3]

Nejčastějšími sloučeninami těchto prvků jsou oxidy a halogenidy v hydratované formě.[1] Pro všechny lanthanoidy je typické oxidační číslo III. Některé z nich jsou schopny dosahovat i jiných než třetích mocností. Oxidační číslo IV se objevuje u ceru, praseodymu a terbia. U ceru a praseodymu je tento oxidační stav způsoben vysokou energií orbitalů 4f, u terbia stabilizujícím účinkem zcela zaplněného orbitalu 4f⁷. Dvojmocné lanthanoidy Ln^{2+} jsou známy například u europia, které má z poloviny zaplněný orbital 4f⁷ a ytterbia, které má úplně zaplněný orbital 4f¹⁴. [4] Sloučeniny, které obsahují kationt Ln^{4+} mají sklon k redukci a sloučeniny s kationtem Ln^{2+} k oxidaci.[3]

Koordinační vazba ve sloučeninách Ln^{3+} má vzhledem k jejich atomovým poloměrům a nábojovým hustotám téměř výhradně elektrostatický charakter. Stabilita komplexu se zvyšuje se zvyšujícím se nábojem kationtu. Komplexní sloučeniny lanthanoidů běžně vystupují s koordinačním číslem vyšším než 6.[3] Velikost koordinačního čísla u těchto sloučenin je daná velikostí iontového poloměru centrálního atomu. Obecně lze říci, čím větší centrální atom a menší ligand, tím větší hodnoty koordinační číslo dosahuje.[4] Podrobněji vysvětleno v kapitole (1.1.3). Tyto molekuly obsahují více jak 6 vázaných molekul vody. Hydrolýza těchto sloučenin způsobuje v roztoku kyselou reakci dle rovnice (1). Schopnost podléhat hydrolýze je přímo úměrná jejich protonovému číslu.[5]

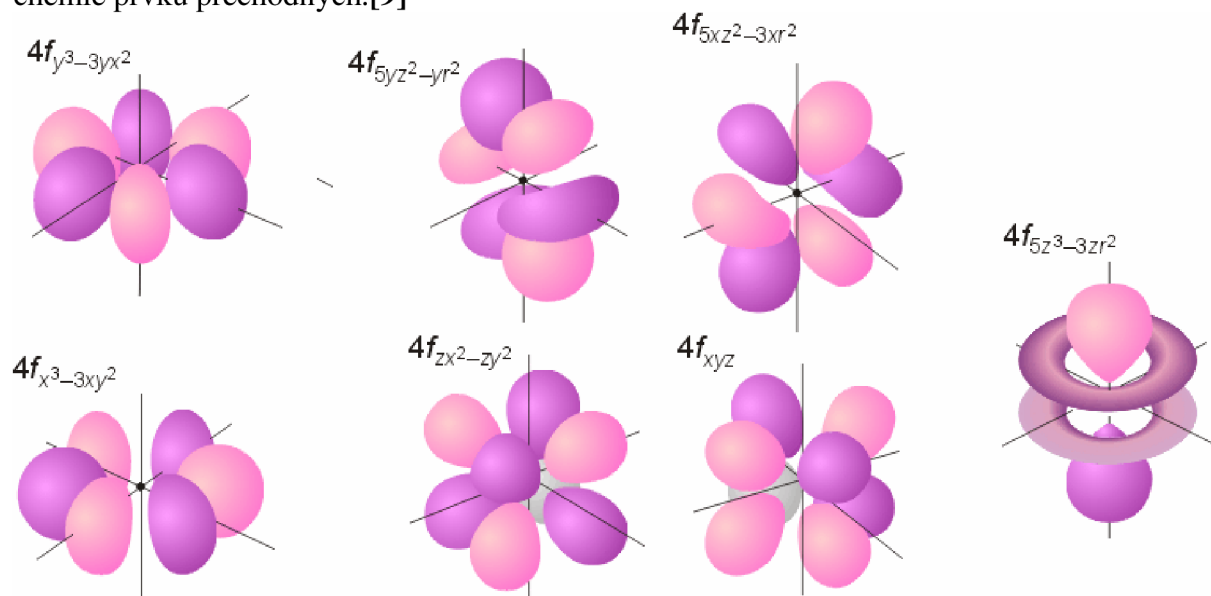


Bazicitu je relativní schopnost molekuly nebo iontu reagovat svým volným elektronovým párem s vodíkem organické sloučeniny. Souvisí s polarizačními účinky kationtů, a proto klesá se vzrůstajícím protonovým číslem. Z důvodu vysokých hodnot mřížkových energií jsou jejich oxidy a hydroxidy nerozpustné ve vodě.[3]

1.1.2 Fyzikální vlastnosti lanthanoidů a jejich halogenidů

Lanthanoidy jsou v elementární formě poměrně měkké kovy se stříbrným leskem tvořící více krystalografických forem, ze kterých je nejčastější hexagonální uspořádání.[3] Typicky vyznačují svojí kontrakcí iontových a kovových poloměrů. Tyto poloměry jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). Tato kontrakce není příliš velká (kationt Ce^{3+} je proti Lu^{3+} větší přibližně o 18 %), ale i přesto významně ovlivňuje jejich chování. Kontrakci způsobují f orbitály. Při každém zvětšení počtu protonů v atomovém jádře se zároveň zvýší počet 4f elektronů v obalu. Stínění f elektronů mezi sebou je nedokonalé díky tvaru f orbitalu. Tyto orbitály jsou znázorněním vlnové funkce, mají tři nodální plochy, více laloků a jsou sedmkrát degenerovány.[6] Jejich prostorové uspořádání je znázorněno na obrázku (Obr. 1)[7]. Při každém zvýšení počtu 4f elektronů dojde k je zvětšení efektivního náboje jádra a tím se celá slupka 4f zmenšuje. Při každém zvýšení počtu elektronů se tento efekt sčítá a projevuje se jako kontrakce.[8]

Orbitály 4f ovlivňují vlastnosti lanthanoidů tím, že značně pronikají do jejich elektronového obalu. Tímto dochází k zamezení jejich interakce s orbitály ligandů a proto se významně nepodílejí na vazbách. Tato izolace má za následek neměnnost elektronových a magnetických spekter v různých prostředích. Vlivem těchto aspektů netvoří π vazby. Absence dvojných a trojných vazeb značně odlišuje organokovovou chemii těchto prvků od této chemie prvků přechodných.[9]



Obr. 1 Tvary orbitalů 4f

Kovová mřížka je tvořena nejčastěji ionty Ln^{3+} se třemi elektrony ve vodivostním pásu, ale u Eu a Yb je jejich mřížka tvořena pouze Ln^{2+} a dvěma elektrony ve vodivostním pásu a tento aspekt způsobuje jejich abnormální zvýšení kovového poloměru, snížení jejich teploty tání a

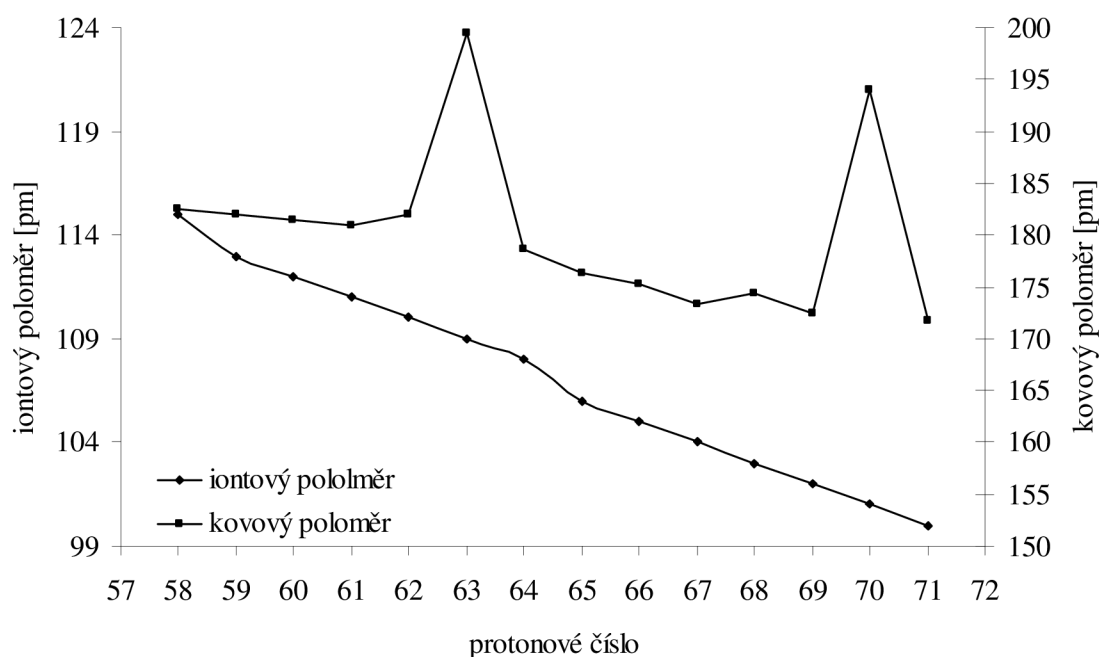
hustoty oproti periodickému trendu kontrakce. Tento trend je znázorněn v grafu (Obr. 2). Základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). [3]

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti Ln

	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd
Elektronová konfigurace	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ³ 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
Kovový poloměr [pm]	182,4	182,5	182	181	180,2	202	178,6
Iontový poloměr Ln ³⁺ [pm]	103,4	101,3	99,5	98	96,4	95	93,8
Teplota tání [°C]	798	931	1010	1080	1072	822	1311
Teplota varu [°C]	3468	3017	3027	2730	1804	1439	3000
Hustota [g·cm ⁻³]	6,77	6,48	7	7,22	7,54	5,25	7,89

	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁷¹ Lu
Elektronová konfigurace	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²
Kovový poloměr [pm]	178,3	175	174,3	173,4	174,6	193,9	173,5
Iontový poloměr [pm]	92,3	90,8	89	88	87	85,8	84,8
Teplota tání [°C]	1360	1409	1470	1522	1545	824	1656
Teplota varu [°C]	2480	2335	2720	2510	1725	1193	3315
Hustota [g·cm ⁻³]	8,25	5,56	8,78	9,05	9,32	6,97	9,84

Halogenidy lanthanoidů se mohou vyskytovat ve formě hydratovaných a bezvodých solí, etherátů, tetrahydrofurnátů, nitrátů, atd. Bezvodé halogenidy lanthanoidů LnX₃ jsou silně hygroskopické látky, které mají vysokou teplotu tání a rozpustnost ve vodě. Údaje o jejich fyzikálních vlastnostech jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 2). Jejich hygroskopicitu má za následek okamžité přijímání vzdušné vlhkosti a způsobuje na vzduchu jejich roztečení.[1]



Obr. 2 Změna iontového a kovového poloměru na atomovém čísle

Binární halogenidy jsou klasifikovány do tří kategorií. Tyto kategorie se dělí dle vaznosti na trojvazné (LnX_3), čtyřvazné (LnX_4) a nižší (LnX_x , $x < 3$). LnX_3 existují pro všechny lanthanoidy. Z LnX_4 jsou známy pouze fluoridy Ce, Pr a Tb. LnX_2 jsou známy dobře pro tyto prvky (Sm, Eu, Yb). Nižší halogenidy obsahují sesquichloridy gadolinia a různorodou řadu přechodných halogenidů, kde ($2 < x < 3$).[10]

Větší halogenidové ionty jako jsou bromidy a jodidy způsobují větší odpuzivé síly mezi ligandy vázané na Ln^{3+} , čímž jeho koordinace klesá se zvyšujícím se protonovým číslem halogenu. Tento trend je zapsán v tabulce (Tabulka 3).[10]

Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti LnX_3

Sloučenina	Teplota tání (°C)	Teplota varu (°C)	Teplota fáz. přeměny (°C)	Krystalová struktura	Barva Ln^{3+}
CeCl ₃	862	1730		hexagonální	bílá
PrCl ₃	817	1710		hexagonální	sv. zelená
NdCl ₃	787	1690		hexagonální	sv. fialová
SmCl ₃	721	rozklad		hexagonální	sv. žlutá
EuCl ₃	621	rozklad		hexagonální	žlutá
GdCl ₃	602	1580	599	hexagonální	bílá
TbCl ₃	582	1550	510	orthorombická	bílá
DyCl ₃	651	1530	338	monoklinická	bílá
HoCl ₃	660	1510	547	monoklinická	sv. žlutá
ErCl ₃	776	1500		monoklinická	růžová
TmCl ₃	822	1490		monoklinická	sv. žlutá
YbCl ₃	865	rozklad		monoklinická	bílá
LuCl ₃	925	1480		monoklinická	bílá

Značné rozdíly jsou mezi vlastnostmi halogenidů. Fluoridy jsou stabilní za pokojové teploty a nejsou hygroskopické. Jsou téměř nerozpustné ve vodě a jejich rozpustnost se mění s protonovým číslem od $10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Ln}_2\text{F}_3$ po $10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Lu}_2\text{F}_3$. [10]

Bezvodé chloridy, bromidy jodidy a nižší halogeny lanthanoidů jsou extrémně citlivé na přítomnost vlhkosti. Na vzduchu tyto sloučeniny ihned přijímají vzdušnou vlhkost a dochází k jejich hydrolyze dle reakce (2). Ve vodě se rozpouští již za pokojové teploty. Z halogenidů jsou na vzdušnou vlhkost nejcitlivější jodidy. Za vyšší teploty chloridy reagují s vodou nebo kyslíkem za vzniku halogenidoxidů ROX. Tyto sloučeniny nižších halogenidů a fluoridů jsou stabilní na vzduchu při teplotě 1000 °C.[10]

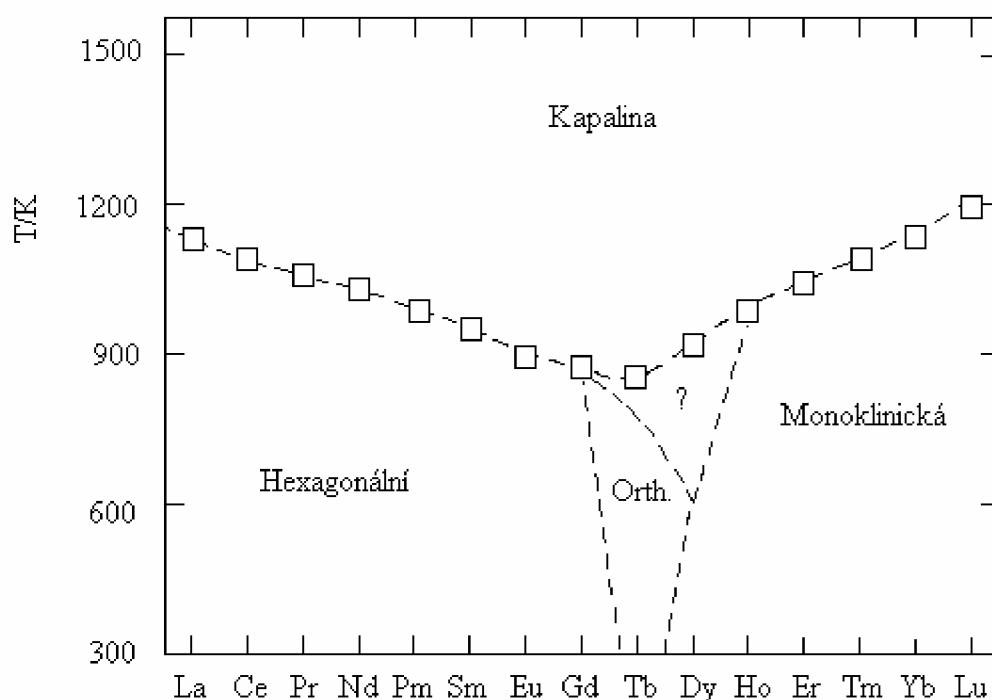
Reaktivita halogenidů se zvyšuje s jejich zvyšujícím se periodickým číslem tj. ve skupině od shora dolů.[4]

Z halogenidů lanthanoidů LnX_3 se připravují ostatní halogenidy, ve kterých jsou lanthanoidy v jiném než třetím mocenství.[10]



1.1.3 Struktura a koordinační sféra

Vazba mezi atomem lanthanoidu a koordinačně vázaným ligandem závisí především na jeho elektronegativitě. Se zvyšujícím se protonovým číslem se zmenšuje jejich poloměr a tím dochází k větším odpuzivým silám mezi ligandy a hodnota koordinačního čísla klesá. Jeho velikost závisí na velikosti náboje kationtu, který musí být co nejvyšší a aniontu, který musí být naopak nejnižší. Halogenidy, jako ligandy ve srovnání s ionty O^{2-} , vykazují vyšší koordinační čísla. Maximální hranice koordinačního čísla je závislá na velikosti iontů. Koordinační číslo u iontů Ln^{3+} dosahuje obvykle hodnot od 6 do 9. V případě malých dvojfunkčních ligandů, jako jsou nitráty, může být i vyšší. Naopak obsahuje-li komplex rozsáhlý ligand, je jeho koordinační číslo nízké. Nejnižší o hodnotě 2 bylo prokázáno u komplexů alkylsilylderivátů.[11]



Obr. 3 Polymorfnní změny $LnCl_3$ v závislosti na teplotě

Dle teorie HSAB patří Ln^{3+} do skupiny tvrdých Lewisových kyselin, které se stabilizují tvrdými Lewisovými bázemi. Tvrdé báze jsou málo polarizovatelné, silně elektronegativní, malé donorní molekuly, ionty (NH_3 , F^- , H_2O , OH^-). Koordinace s těmito molekulami, ionty je stabilní a preferovaná.[11]

Trend vlivu velikosti vázaného ligandu je uveden v tabulce (Tabulka 3). V hydratovaných solích je voda stabilně vázána v koordinační sféře. Tento aspekt způsobuje, že z roztoku lze syntetizovat pouze sloučeniny se silnými komplexotvornými ligandy (chelátovými). I v těchto případech dochází k inkluzi molekul vody, která způsobuje neurčitost koordinačního čísla u těchto sloučenin. Pro úspěšnou syntézu koordinačních sloučenin s měkkými bázemi je nutné použití bezvodých solí lanthanoidů a inertního prostředí. [4]

Jednofunkční ligandy v prostoru tvoří mnohostěny, které vychází z trigonálního prizmatu nebo oktaedru. Ion Ln^{3+} s navázanými dvojfunkčními ligandy má obvykle koordinační číslo 8. Struktura těchto sloučenin má tvar antiprizmatu popřípadě dvanáctistěnu. Tvar

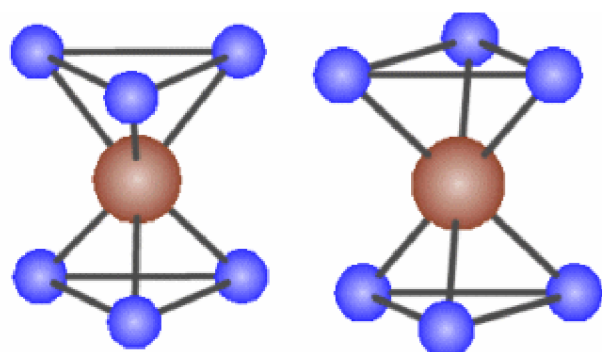
trigonálního prizmatu a antiprizmatu je znázorněn na obrázku (Obr. 4). Energetický rozdíl mezi těmito strukturami je velmi malý a může docházet k jejich vzájemným přeměnám. V bezvodých halogenidech lanthanoidů má iont Ln^{3+} prismatickou koordinační sféru. [11]

Koordinační číslo v $\text{LnCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ má hodnotu 9, je to dáno tvorbou dimerní molekuly $[(\text{H}_2\text{O})_7\text{Ln}-\mu\text{Cl}, \mu'\text{Cl}-\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_7]$. Ve struktuře hexahydrátů $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jsou dva atomy chloru koordinovány v primární koordinační sféře o koordinačním čísle 8. Tvar je antiprizmatický s koordinovanými atomy chloru v *cis* poloze na lící straně čtverce této struktury. [5]

K fázovým změnám krystalových mřížek dochází jen u některých chloridů. Při pokojové teplotě vykazují chloridy Ce–Gd hexagonální, Tb orthorombické a Dy–Lu monoklinické uspořádání. Se zvyšující se teplotou až k teplotě tání u některých Ln dochází ke změnám uspořádání. Beze změny jsou Ce–Eu a Er–Lu. Mezi Gd–Ho při zvyšování teploty dochází k fázovým přeměnám. Teplota přechodu Gd je jen několik kelvin pod bodem tání a tím se nijak výrazně neprojevuje. Fázová přeměna Tb – 773 K, Dy – 611 a Ho – 1025 K je změřena pomocí DSC analýzy, ale dosud není přesně známo jaké uspořádání vzniká. [13]

Tabulka 3 Trend koordinačních čísel v LnX_3

Ln	F	Cl	Br	I
Ce	9	9	9	8
Pr	9	9	9	8
Nd	9	9	8	8
Pm		9	8	
Sm	9,8	9	8	6
Eu	9,8	9	8	6
Gd	8,9	9	6	6
Tb	8,9	8	6	6
Dy	8,9	6,8	6	6
Ho	8,9	6	6	6
Er	8,9	6	6	6
Tm	8,9	6	6	6
Yb	8,9	6	6	6
Lu	8,9	6	6	6



Obr. 4 a) trigonální prisma b) trigonální antiprisma

1.1.4 Příprava halogenidů lanthanoidů LnX₃

Příprava halogenidů závisí na tom, v jakém stavu má být výsledný LnX₃ připraven. V tomto případě se jedná o přípravu bezvodých nebo hydratovaných halogenidů. Preparativní metody mohou být zařazeny do kategorií dle použité vstupní suroviny, ze kterých jsou halogenidy připraveny. Mohou být připraveny buď přímo z kovových lanthanoidů nebo z jejich karbidů LnC₂, popřípadě přípravou z jejich oxidů Ln₂O₃.

Přímou přípravou halogenidů z kovových lanthanoidů lze připravit chloridy, bromidy a jodidy. Při této přípravě se používá aparatura z molybdenu, tantalu nebo wolframu. Reakcí mezi materiálem aparatury a halogenvodíkovou kyselinou lze předcházet kontrolou parciálního tlaku vodíku v reakční zóně. Kovy, ze kterých je vyrobena aparatura musí mít vysokou čistotu, stejně jako plyny proudící do reakčního prostoru. Molybden jako materiál je dostupný o čistotě 99,9 %. Nečistotami jsou kyslík, dusík, uhlík, železo, nikl, síra.[10]

Preparativní metody, které využívají jako reaktanty oxidy mají značnou převahu. Oxidy lanthanoidů jsou dostupné ve vysoké čistotě a přitom nízké ceně oproti ostatním sloučeninám lanthanoidů. Tyto oxidy jsou vystaveny účinkům chloračního činidla za vysokých teplot, při kterých dochází k reakci, při které vzniká jako hlavní produkt halogenid daného lanthanoidu. Tato metoda používá jako halogenační činidla chlorid uhličitý, chlorid thionylu a chlorid sulfurylu se směsí fosgenu a chloru. Při použití některých metod musí být pracováno s velkou pozorností, protože některé reaktanty jsou velmi toxické, jako například fosgen.[10]

První problémy vznikají při výběru materiálu na aparaturu. Na výrobu aparatury je vhodné křemenné sklo. Při vyšší teplotě s ním halogenidy reagují dle rovnice (3). Zvláště reaktivní jsou jodidy. Rozmanitost křemičitanů a halogen křemičitanů je velká, například může vznikat Yb₃(SiO₄)₂Cl. Tato sloučenina vzniká při dlouhodobém zahřívání YbOCl okolo 1000 °C v křemenné aparatuře.[12]



1.1.5 Příprava bezvodých chloridů lanthanoidů

Bezvodé chloridy lanthanoidů lze připravit přímo z reaktantů nebo dehydratací hydratovaných solí LnX₃·n H₂O. Při jejich dehydrataci nelze použít dehydrataci jednoduchou, ale je nutné použít dehydrataci přesně daného postupu, protože při nadměrném zvýšení teploty dochází k pyrohydrolyze LnX₃ dle rovnice (4).[14]

Hydráty halogenidů lanthanoidů jsou stabilní při pokojové teplotě. V závislosti na jejich koordinačním čísle obsahují 9, 8, 7 nebo 6 molekul vody. Všechny vyšší hydráty se rozkládají ve vakuu (cca 13,3 Pa) na hexahydráty.[10]



Dehydratace pomocí HCl

Použití HCl k dehydrataci je nejstarší metodou přípravy bezvodých chloridů lanthanoidů. Tato metoda je v podstatě založená na zahřívání hydratovaných chloridů lanthanoidů v atmosféře HCl na teplotu cca 105 °C. Při této teplotě, při použití hexahydrátu jako vstupní látky, dehydratuje pět molekul vody a daný chlorid lanthanoidu se nachází ve formě monohydrátu. Následně se teplota velmi pomalu zvyšuje až na teplotu cca 190 °C, při této teplotě dochází k rozkladu monohydrátu na bezvodou sůl a tato sůl se dále zahřívá v proudu bezvodého HCl na teplotu 350 °C.[15]

Tato metoda není příliš vhodná z důvodu nutnosti použití čistého HCl, ten se odstraní z aparatury dusíkem a dále slouží jako inertní atmosféra. Tyto plyny nesmí obsahovat H₂O a O₂, protože tyto látky reagují s chloridy za vzniku chloridoxidů. Při této dehydrataci nesmí dojít k roztavení chloridu, protože v tavenině je vzniklý chloridoxid je chráněn před účinkem HCl. Přidáním NH₄Cl nebo směřováním HCl s pomocným činidlem S₂Cl₂ nebo Cl₂ lze zabránit reakci s H₂O a O₂. Čas potřebný na dehydrataci může být od několika hodin, po několik dnů. Tuto dobu lze zkrátit přibližně na několik hodin při snížení tlaku během dehydratace.[15]

Touto metodou mohou být připraveny všechny chloridy lanthanoidů. Lehčí lanthanoidy dehydratují snadno, těžší už ovšem obtížně. Tento jev je způsoben lanthanoidovou kontrakcí. Ze zmenšujícím se poloměrem roste stabilita komplexů z důvodu snižujících se odpudivých sil mezi ligandy.[15]

Dehydratace pomocí chloridu amonného

V této metodě je jako dehydratační činidlo použitý chlorid amonný. Během dehydratace dochází k reakci chloridu lanthanoidu a chloridem amonným za vzniku bezvodého chloridu lanthanoidu, amoniaku a molekuly vody dle rovnice (5). Zpětnému navázání vody na chlorid brání nadbytek chloridu amonného.[15]

Sůl Ln₃Cl·nH₂O se promísí s NH₄Cl v poměru přibližně 1:12. Tato směs se umístí do aparatury ze skla. Pokud je požadována vysoká čistota produktu, reakční směs je umístěna do molybdenové lodičky, která zamezí reakci (3) se stěnou skla.[16]

Reakční aparatura se velmi pomalu zahřívá, za nízkého tlaku (1,33 Pa). Zvláště v počáteční fázi, když teplota se teplota z 20 na 100 °C a uvolňuje se z reakční směsi nejvíce krystalové vody. Jinak by nebylo zajištěno požadované vakuum na bezproblémový průběh reakce. Po určitém čase se pomalu teplota zvyšuje na 400 °C, kdy se z LnCl₃ úplně odsublimuje NH₄Cl. Kvalita vakuua je závislá na příslušném lanthanoidu a množství směsi v procesu. Dehydratace může trvat několik hodin až několik dní. Doba trvání dehydratace musí být prodloužena se snižující se bazicitou kovu. Příliš rychlé zahřívání způsobuje nežádoucí reakci dle (4). Pro získání velmi čistého produktu je třeba chlorid lanthanoidu po dehydrataci ještě přečistit sublimací.[15]



Dehydratace pomocí chloridu thionylu

Tato metoda je velmi jednoduchá. Pro získání produktu o vysoké čistotě je nezbytné dodatečné přečištění sublimací. Tato dehydratace probíhá dle rovnice (6).

Reakční směs obsahuje hydratovaný chlorid příslušného lanthanoidu a značný přebytek SOCl₂. Čas nezbytný pro kompletní dehydrataci hydratovaných solí je přibližně následující, LaCl₃ po SmCl₃ se pohybuje do několika hodin, u GdCl₃ dehydratace trvá až desítky hodin. Dehydratace solí méně bazických prvků potřebuje tak dlouhou dehydrataci, že použitá metoda již není výhodná. Dehydratovaný YbCl₃ byl touto metodou získán po dehydrataci dlouhé 150 hodin. Bezvodé soli potom obsahují rozložené produkty SOCl₂. Nadbytek SOCl₂ se po reakci z produktu odstraní odpařením ve vakuu.[16]



1.1.6 Přímá příprava bezvodých chloridů

Příprava z kovových lanthanoidů pomocí HCl

Tato příprava bezvodých chloridů lanthanoidů spočívá v reakci kovového lanthanoidu s chlorovodíkem. Prášek příslušného Ln se umístí do aparatury, do které se vhájí vysušený HCl. Reakční zóna musí být z molybdenu z důvodu zamezení reakce par LnCl_3 s aparaturou, která je nejčastěji vyrobena z křemenného skla.[15]

Aparatura je vyhřívána na reakční teplotu 700–900 °C v atmosféře inertního plynu. V závislosti na lanthanoidu se proud inertního plynu nahradí proudem HCl dotovaným H_2 . HCl a H_2 nesmí obsahovat především kyslík a vlhkost. Reakce je ukončená, když je reakční směs vystavena teplotě, která se blíží teplotě tání připravovaného chloridu po dobu 30–50 min.[15]

Příprava z kovových lanthanoidů pomocí HgCl_2

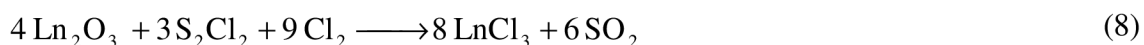
Tato metoda spočívá v oxidaci kovového lanthanoidu chloridem rtuť natým. Reakce probíhá dle rovnice (7). Reakce je uskutečněna ve skleněné aparatuře při teplotě přibližně 300 °C. Po ukončení reakce se produkty obsahující rtuť se oddestilují mimo aparaturu. [16]



Příprava z oxidů lanthanoidů pomocí S_2Cl_2 a Cl_2

V této metodě je použit jako chlorační činidlo dichlorsulfan s chlorem nebo pouze dichlorsulfan. Reakce probíhá dle rovnice (8). Obecný postup reakce spočívá v prostupu dokonale suchého chloru skrz dichlorsulfan a následné přivedení směsi na zahřátý oxid daného lanthanoidu. V této části přípravy se reakční směs zahřívá na teplotu okolo 400 °C po dobu minimálně 1,5 hodiny. Po uplynutí této doby se teplota zvyšuje až na hodnotu 700–800 °C, po jejím dosažení se udržuje po dobu 5 hodin.[15]

Dichlorsulfan a chlor jsou chlorační činidla, která při reakci uvolňují značné množství energie a tím mohou způsobit tání směsi, které zabrání reakci dalších molekul oxidu s chloračním činidlem.[15]



Příprava z oxidů lanthanoidů pomocí S_2Cl_2 bez Cl_2

V této metodě je použit jako chlorační činidlo samotný chlorid sulfurylu bez chloru. Oxidy se zahřívají v proudu S_2Cl_2 po dobu 2 až 3 hodin při teplotě 250 – 500 °C. [15]

Příprava z oxidů lanthanoidů pomocí SOCl_2

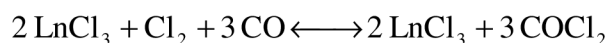
Další metoda přípravy bezvodých chloridů lanthanoidů z jejich oxidů je použití jako chloračního činidla chlorid thionylu. Reakce neprobíhá dle rovnice (9), ale při zvýšení teploty dochází k disociaci chloridu thionylu dle rovnice . Tímto vzniknou dvě chlorační činidla S_2Cl_2 a Cl_2 . SOCl_2 může reagovat jako oxidační činidlo produkující S_2Cl_2 a nebo jako redukční činidlo produkující SO_2Cl_2 . To může způsobit že vzniklý chlorid bude obsahovat nečistoty.[15]



Příprava z oxidů lanthanoidů pomocí CCl_4

Poslední uvedenou přípravou dehydratovaných chloridů je příprava pomocí chloračnického činidla chloridu uhličitého. Tato reakce (11) probíhá při teplotě od 400 do 500 °C. Při reakční teplotě se chlorid uhličitý částečně katalyticky rozkládá dle rovnice (12). Ačkoliv je chlorid uhličitý téměř univerzální chlorační činidlo, tak část oxidu přechází na chloridoxidy. Tomuto problému lze zamezit přidáním chloru a tím zvýšením chlorační síly činidla. Reakční teplota se mění s charakterem oxidu, nejčastěji bývá mezi 210 – 580 °C. Je efektivní pro přípravu halogenidů těžších lanthanoidů. [15]

Při přípravě touto metodou docházelo ke značné korozi křemenného skla na aparatuře. Nejvíce v místech, kde se teplota blížila bodu tání chloridů.[17]

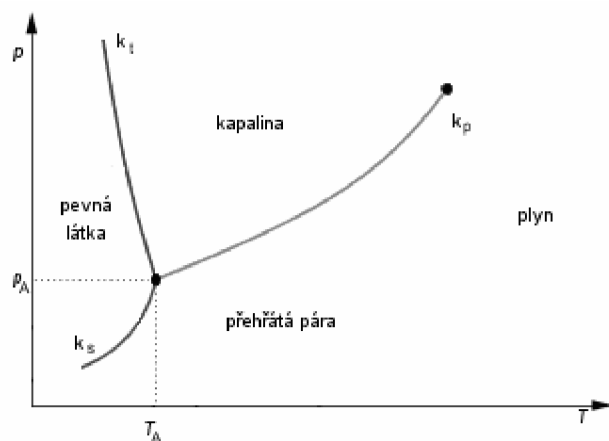


1.2 Sublimace

1.2.1 Teorie

Sublimací je označován přímý přechod látky z tuhého do plynného skupenství. Používá se k čištění a izolaci krystalických látek od netěkavých, nebo málo těkavých příměsí. Výsledný produkt po sublimaci se nazývá sublimát. Přímý přechod plynné fáze do tuhé se nazývá desublimace.[18]

Bod sublimace je teplota, při níž se tenze par tuhé látky vyrovná okolnímu tlaku, ovšem v praxi se sublimace provádí za teploty nižší, protože při této teplotě se látka mění v páru i uvnitř krystalů. Krystaly potom praskají a mohou znečistit sublimát.[18]



Obr. 5 Fázový diagram jednosložkové soustavy

Možnost sublimace látek udává jejich fázový diagram který je uveden na (Obr. 5). Z diagramu je zřejmé, že sublimace probíhá za tlaků nižších, než je tlak p_A trojného bodu. Za normálního tlaku má schopnost se sublimovat jen málo látek (jod, chlorid amonný, kyselina salicylová aj.). Ostatní látky při zvýšení teploty roztají, popřípadě se rozkládají aniž by

sublimovaly. Ze stavového diagramu je zřejmé, že za vhodných podmínek je schopna sublimace většina látek. Sublimace pro dělení látek je ovšem použitelná jen v případě že látky, které chceme dělit mají velký rozdíl tenze par.[19]

Měrné skupenské teplo sublimace závisí na teplotě, za níž látka sublimuje. Je-li sublimující látka dostatečné hmotnosti v uzavřené nádobě, sublimuje tak dlouho, až se vytvoří rovnovážný stav mezi pevným skupenstvím a vzniklou párou. Při sublimaci je napětí nasycených par nad pevnou fází vždy nižší, než jejich napětí nad kapalnou fází. Objemy pevné látky a páry se dále již nemění, konstantní zůstává tlak páry a teplota soustavy.[18]

1.2.2 Sublimace za atmosférického tlaku

Jedná se o nejjednodušší sublimaci. Látka se zvýšením teploty mění v páru a ta kondenzuje na chlazené části aparatury. Za atmosférického tlaku se sublimují látky, které jsou při nižších teplotách dostatečně těkavé nebo látky dobře snášející vyšší sublimační teploty.[19]

1.2.3 Sublimace za sníženého tlaku

Sublimace za sníženého tlaku způsobí se používá pro látky, které za atmosférického tlaku nesublimují. Také je tato sublimace šetrnější k sublimované látce, protože probíhá rychleji a při podstatně nižší teplotě.[19]

1.2.4 Mrazová sublimace

Mrazová sublimace je sublimace látek za nízkých teplot a tlaků. Tlak a teplota dosahuje takových hodnot, kdy odpařovaná látka existuje pouze v tuhém skupenství. Postupným zvyšováním teploty dochází k sublimaci. K desublimaci dochází na vymrazovací části zařízení. Při tomto procesu dochází k samovolnému ochlazování sublimující látky (odebírání výparného tepla) a tím pádem se soustava v některých případech nemusí již dále chladit.[19]

1.2.5 Sublimace chloridů lanthanoidů

Sublimace musí být prováděna ve vysoce inertním prostředí, aby byla zajištěna vysoká čistota produktů. Ovšem než by bylo dosaženo teploty 1000 °C potřebných na sublimaci, byla by překročena teplota tání a halogenidy by roztály. Z tohoto důvodu je nutné použití nižšího tlaku při sublimaci. Následně dojde k posunutí fázové rovnováhy mezi tuhým, kapalným a plynným skupenstvím těchto solí. Toto vyplývá z fázového diagramu, který je uveden na obrázku (Obr. 5). Vakuum o dostatečné kvalitě (nízkém tlaku přibližně 10^{-3} Pa) zajišťuje sublimaci a zároveň dostatečně inertní atmosféru k bezproblémovému průběhu sublimace.[15]

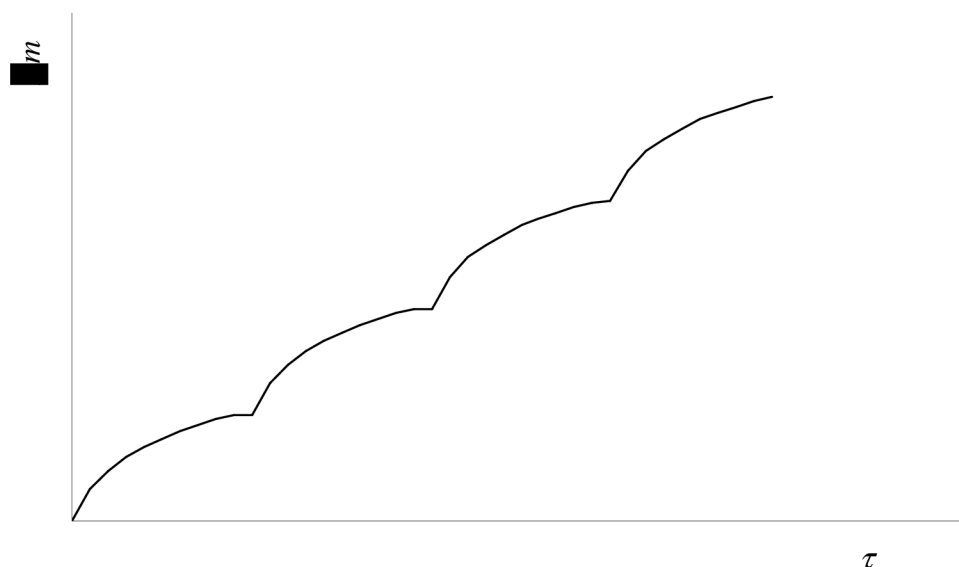
2 KOVY

2.1 Koroze

2.1.1 Chemická koroze

Tato koroze se vyskytuje v elektricky nevodivých prostředích a v prostředích plynných. Korozní produkty se vytváří přímo v místě, kde ke korozi dochází. Kinetika procesu koroze určuje charakter vznikajících korozních vrstev a další jejich růst.[20]

Tuhé korozní produkty s částečným ochranným charakterem, s tloušťkou vrstvy korozních produktů se rychlost koroze zpomaluje. Tato kvadratická závislost (13) koroze je typická pro vysokoteplotní koroze většiny kovů.[20]



Obr. 7 Průběh koroze při periodickém odprýskávání korozních produktů

Mezi vysokoteplotní a nízkoteplotní korozi se objevuje kubická závislost (18). Při nízkoteplotní korozi za vzniku tenkých vrstev korozních produktů je nejběžnější závislost logaritmická popřípadě recipročně logaritmická (19)(20). Tyto závislosti jsou zakresleny v obrázku (Obr. 6).

Při odprýskávání korozních produktů dochází ke změnám kinetiky koroze a tím i deformaci křivky grafu, tato deformace je uvedena v (Obr. 7).

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (14)$$

$$\frac{dm}{d\tau} = -D \frac{dc}{dx}, \frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15)$$

$$m = k_1 \tau \quad (16)$$

$$m^2 = k_2 \tau \quad (17)$$

$$m^3 = k_3 \tau \quad (18)$$

$$m = k_4 (\ln k_5 + k_6 \tau) \quad (19)$$

$$\frac{1}{m} = k_7 - k_8 \ln \tau \quad (20)$$

2.1.3 Koroze kovů v plynech

Z chemického hlediska se jedná o heterogenní chemickou reakci mezi tuhou a plynnou fází. Množství zreagovaných složek závisí hlavně na teplotě. Zvyšování teploty většinu

reakcí urychluje. Při praktickém řešení korozních problémů nelze od sebe oddělovat termodynamiku, kinetiku a mechaniku, protože vysoká afinita kovu k plynu nemusí být podmínkou vysoké korozní rychlosti, např. systém hliník - kyslík. Ve většina korozních reakcí jsou oxidace. Korozní plyny mohou být kyslík, vodní pára, oxid siřičitý, ale i halogenvodíky, halogeny a jiné.[20]

2.1.4 Vlastnosti vysokoteplotních korozních vrstev

Již při pokojové teplotě se na povrchu kovů vytváří vrstvičky korozních produktů. Ovšem tloušťka těchto vrstev je téměř neměřitelná a projevuje se ztrátou lesku povrchu kovu. Zvýšením teploty se zvýší rychlost reakce a tím přirůstání korozních vrstev. V závislosti na kovu může vznikat jedna vrstva korozního produktu nebo více vrstev o různých složeních. V druhém případě mají korozní produkty v blízkosti kovu nižší oxidační stav než vrstvy vzdálenější. Tyto vrstvy vznikají na základě různých difúzních i reakčních rychlostí, rozkladných tlaků, atomových poloměrů, bodů tání a dalších veličin.[20]

2.2 Platina

2.2.1 Úvod

Slovo platina znamená španělsky zdrobnělinu stříbra, ve starověku byla používána místo stříbra, je to stříbrně lesklý kov, který se vyznačuje dobrou kujností a tažností. To jí předurčuje dobrou zpracovatelnost. V práškové formě se používá jako katalyzátor. Jelikož má platina stejný koeficient teplotní roztažnosti jako sodné sklo používá se v laboratorní technice při zatavování do skla. Původně byla získávána platina jako houbovitá sraženina, která byla špatně využitelná. Kvůli tomuto problému byla kolem roku 1800 tajně vynalezena prášková metalurgie na výrobu kujné platiny. Dalšímu zpracování platiny bránila její křehkost (způsobují ji nečistoty Cu a Fe) a vysoká teplota tání. Přibližně o 50 let později byla vynalezena technologie vysokoteplotních pecí, kvůli kterým se teprve stala platina komerčně dostupnou.[4]

V přírodě je platina se nachází vždy s ostatními platinovými kovy ve formě arsenidů a sulfidů, ale nachází se i v ryzí formě. Její obsah v zemské kůře je asi 0,01 ppm. Běžná výroba platinových kovů (Os, Ir, Pt) dosahuje asi 200 t ročně, z toho připadá 90 t na platinu.[4]

Platina se používá jako katalyzátor v celé řadě procesů, dále se používá na výrobu elektrod, odporových drátů a v neposlední řadě šperků.[4]

2.2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti platiny

Platina je velice odolná proti chemickým činidlům, odolává většině minerálních kyselin s výjimkou lučavky královské. Ovšem se dobře rozpouští v taveninách oxidů a peroxidů kovů. Platina představuje pro svoji ušlechtilost korozně nejodolnější kovový materiál.[20]

Maximální oxidační číslo platiny je VI, zajímavostí je, že se platina nevyskytuje v záporných oxidačních číslech.[4] Základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v (Tabulka 4). Legovací prvky v platine zlepšují hlavně její mechanické vlastnosti (tvrdost, odolnost proti tečení), ale někdy i chemickou odolnost. Nejčastějším legovacím prvkem je rhodium nebo iridium. Platina má vysokou odolnost proti abrazi, a proto je používána tam, kde je třeba zajistit vysokou funkční spolehlivost. Převážně se používá ve formě povlaků galvanickým pokovením. [20]

Tabulka 4 Fyzikální vlastnosti Pt a Mo[21]

	⁷⁸ Pt	²⁴ Mo
Relativní atomová hmotnost (g×mol ⁻¹)	195,09	95,94
Elektronegativita	2,28	2,16
Elektronová konfigurace	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹	[Kr]4d ⁵ 5s ¹
Kovový poloměr (pm)	137	140
Teplota tání (°C)	1772	2620
Teplota varu (°C)	3830	4825
Hustota (g×cm ⁻³)	21,45	10,28
Struktura	fcc	bcc
Mřížková konstanta při 25 °C (Å)	3,9231	3,1405

2.2.3 Sloučeniny platiny

Platina tvoří pouze jeden dobře charakterizovaný oxid a tím je PtO₂, který se připravuje působením alkalických hydroxidů na PtCl₄. Sulfid PtS₂ se vylučuje po průchodu H₂S vodným roztokem soli Pt^{IV}. PtS se připravuje suchou cestou zahříváním směsi PtCl₂, NaCO₃ a S.[4]

Hexahalogenidy PtF₆ a (PtF₅)₄ jsou tmavočervené pevné látky, které se připravují přímou syntézou z prvků za daných podmínek. PtF₆ je nejsilnějším oxidačním činidlem, které je schopno zoxidovat Xe na XePtF₆. [4]

Pentahalogenidy existují pouze fluoridy a jsou vysoce reaktivní, z toho důvodu podléhají snadno disproportionaci na hexa- a tetrafluoridy. [4]

Tetrahalogenidy se připravují syntézou z prvků. Chlorid je rozpustný ve vodě a naopak jodid a bromid jsou rozpustnější v alkoholu a v etheru než ve vodě.[4]

Trihalogenidy PtCl₃ a PtBr₃ jsou diamagnetické a obsahují pravděpodobně i jodid Pt^{II} a Pt^{IV} [4]

Dihalogenidy PtX₂ mimo PtF₂ (nestabilní) jsou nerozpustné ve vodě, ovšem jsou dobře rozpustné v odpovídajících kyselinách HX za vzniku [PtCl₄]²⁻. PtCl₂ existuje ve dvou modifikacích (α-PtCl₂ a β-PtCl₂). Alfa forma má strukturu neznámou. Beta forma tvoří hexamerní strukturální jednotky [PtCl₂]₆, ve kterých je Pt tetragonálně koordinována atomy Cl, vazba Pt–Cl–Pt svírá úhel 87°. [8]

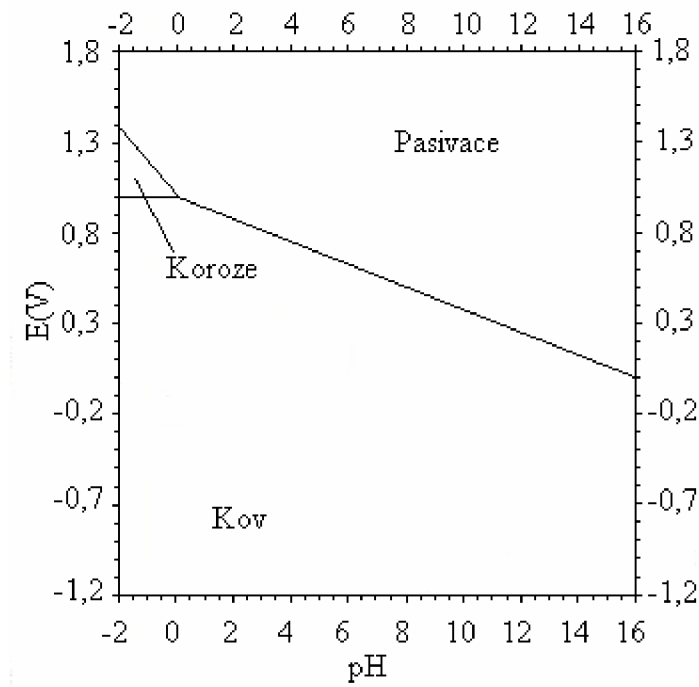
Mimo halogenidy existují ještě halogenid-oxidy, které jsou silná oxidační činidla.[4]

2.2.4 Reaktivita platiny

Z hlediska korozní odolnosti patří Platina k nejušlechtlejším kovům, což také ukazuje Pourbaixův diagram (diagram znázorňující vztah mezi hodnotou pH a potenciálem ve vodném prostředí). Tento diagram je znázorněn na (Obr. 8). Umožňuje posoudit korozní chování kovů v elektrolytech. Pourbaixův diagram vymezuje oblasti imunity, pasivity a korozního napadení uvažovaného kovu nebo slitiny. Za normální teploty je platina korozně odolná prakticky ve všech reagentech, kromě lučavky královské, ve které se intenzivně rozpouští. Při teplotě 100 °C je korozně napadána některými halogeny a roztavenými alkalickými kyanidy a polysulfidy. Platina tvoří s prvky B, Si, As a těžkými prvky Pb, Sb, Bi nízkotající eutektika.[8] Z tohoto není platina vhodná na konstrukci aparatur kde se tyto prvky mohou dostat do kontaktu se stěnou aparatury. Mírné napadání jejího povrchu je vzniká

v prostředí vlhkého chloru. Existují prostředí, kterým ani platina neodolává, těmi jsou například HCl s oxidačním činidlem nebo komplexotvorné látky.[20]

Za vyšších teplot si na vzduchu udržuje svoji lesklost, protože vznikající oxidy okamžitě sublimují, proto je použití platiny v oxidační atmosféře za vysokých teplot omezeno.[22] Při teplotách 510–560 °C vzniká na povrchu platiny oxid, pokud je teplota ještě vyšší tak se tento oxid rozkládá zpět na platinu a kyslík a tím dochází k těkání platiny z povrchu dle reakce (21).[4]



Obr. 8 Pourbaixův diagram Pt

2.3 Molybden

2.3.1 Úvod

Jeho název molybos pochází z řeckého pojmenování olova, který ve středověku označoval jakýkoliv materiál, kterým se dalo psát.[4]

Výskyt a rozšíření molybdenu na zemi je relativně vzácné, jeho obsah v zemské kůře je přibližně 1,2 ppm. Technicky nejdůležitější rudou je MoS₂ méně významnými rudami jsou wulfenit PbMoO₄ a powellit Ca(Mo,W)O₄. [4]

Molybden se získává jako primární nebo jako vedlejší produkt při výrobě mědi. Jelikož MoS₂ bývá značně znečištěn, tak se čistí flotací a pak se pražením převádí na MoO₃. Tento oxid pak nadále nachází využití přímo jako takový a nebo na aluminotermické zpracování k výrobě speciálních ocelí. K tomuto účelu se využívá až 85 % molybdenu. Pokud je MoO₃ použit jako surovina pro výrobu molybdenových sloučenin, tak se přečišťuje reakcí s amoniakem na molybdenan amonný, který se zahustí a v závislosti na podmínkách se získá dimolybdenan nebo heptamolybdenan. Čistý molybden se používá na výrobu katalyzátorů nebo elektrod, které se vyrábí redukcí molybdenanu amonného vodíkem.[4]

2.3.2 Fyzikální a chemické vlastnosti molybdenu

Molybden je typickým přechodným prvkem, jeho vlastnosti jsou podobné jeho okolním prvkům (Nb, Ta, W, V) v periodické soustavě prvků. Má stříbrolesklý vzhled. Základní fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 4). Pro vysokou teplotu tání 1620 °C se vyrábí práškovou metalurgií, kde se na kompaktní materiál převádění slinováním a lisováním za vysokých teplot v atmosféře vodíku. Kovový krystalizuje v tělesně centrované kubické mřížce (bcc), která je typická pro kovy. Ve vysoce čistém stavu je měkký.[4] U výrobků z čistého Mo se využívá zejména jeho fyzikálních vlastností.[20] Ojedinělou vlastností molybdenu mezi kovy, je jeho křehkost, která při vysoké čistotě značně klesá. Při čistotě nad 99,99 % je molybden již vysoce plastický. Nečistoty již v setinách procenta značně snižují jeho houževnatost.[23]

Molybden se vyznačuje v porovnání s ostatními kovy dobrou mechanickou odolností za vysokých teplot. Jeho hlavní výhoda spočívá v nereaktivitě až do 2000 °C, pokud se nachází ve vakuu nebo v atmosféře vodíku popřípadě vzácných plynů. Pokud není zapotřebí použití čistého molybdenu, může být použita jeho slitina s wolframem, která snáší teploty až do 3000°C.[20] pro zvýšení chemické odolnosti se využívá metoda difúzního křemíkování, kdy se na povrchu molybdenu vytvoří vrstva MoSi, tento povrch je stálý až do teploty 1650 °C. V praxi se nejčastěji používá ve formě slitin. Nevýhoda molybdenu je jeho značný sklon k oxidaci za zvýšených teplot.[22]

2.3.3 Sloučeniny molybdenu

Oxidační stav II stabilizuje tvorbu vazeb kov – kov jejichž prostřednictvím se vytvářejí kalastrové sloučeniny se základní jednotkou $M_6X_8^{4+}$ U molybdenu mohou koordinační čísla dosahovat až hodnoty 12. Velikost koordinačních čísel závisí na povaze molybdenu, tak i na ligandu. V komplexech které se vážou π -vazbou se uplatňuje koordinační číslo vyšší než 9.

Spalováním molybdenu je výsledným oxidem oxid molybdenový, který je slabě kyselý a rozpustný v roztocích alkalických hydroxidů za vzniků solí s aniontem MoO_4^{2-} , ale je nerozpustný ve vodě. Oxid molybdenový má neobvyklou vrstevnatou strukturu, která se stává z deformovaných oktaedrů MoO_6 . Jestliže se MoO_3 zahřívá ve vakuu spolu s práškovým Mo, tak dochází k redukci při které vznikají jako konečné produkty oxidy o složení MoO_2 s deformovanou rutilovou strukturou. Mezi oxidy MoO_3 a MoO_2 leží řada intenzívně zbarvených fází obvykle modré nebo fialové barvy. Tyto materiály jsou složeny z většího počtu oddělených přesně stechiometrických fází o složení. Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} a $Mo_{17}O_{47}$. Při postupném odštěpování kyslíku vznikají úplné řady fází stechiometrie Mo_nO_{3n-1} . Jejich struktura se pohybuje mezi MoO_3 tvořenou z oktaedrů MoO_6 vzájemně sdílejících vrchol a rutilovou strukturou MoO_6 spojených společnou hranou.[4]

Redukce molybdenanu nebo suspenze MoO_3 ve vodě nebo v kyselině s nejrůznějšími činidly, jako Sn^{II} , SO_2 atd., vede ke vzniku intenzívně zbarvených produktů pravděpodobně koloidní povahy, které se používají jako analytický důkaz redukčních činidel. Nižší oxidy molybdenu MoO_2 krystalují deformovanou mřížkou rutilového typu, tak že umožňuje tvorbu vazeb Mo – Mo se kterou je spojena jejich elektrická vodivost a diamagnetismus. Zahříváním disproportionuje dle reakce (22).[4]

Technicky nejdůležitější sloučenina Mo je MoS_2 , který je nejstálější z jeho sulfidů. jelikož jeho struktura je vrstevnatá a skládá se z trigonálně prizmatického uspořádání. Tato mřížka

Způsobuje štěpitelnost této látky a proto se používá jako mazadlo jak v suchém stavu tak i ve stavu suspenze v tucích a olejích.[4]

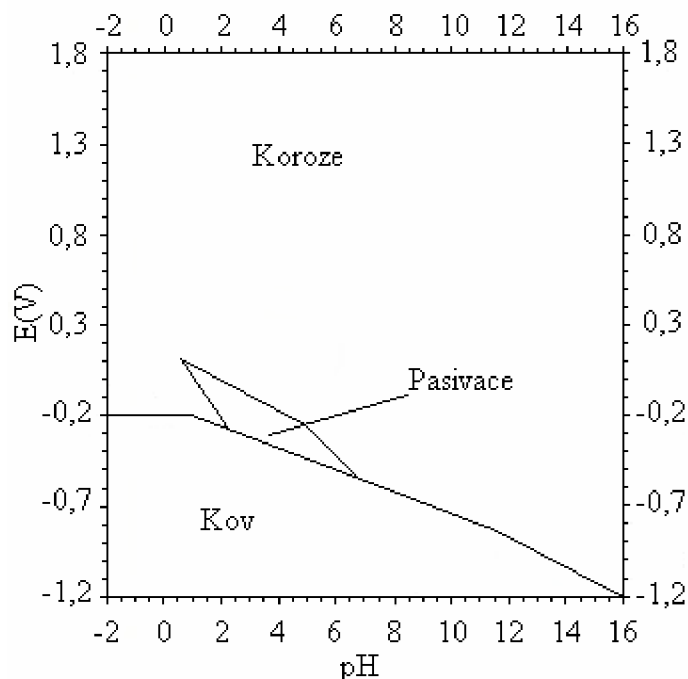
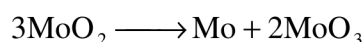
Hexahalogenidy jsou snadno hydrolyzovatelné látky, které se dají připravit přímou syntézou molybdenu s halogenem. Vzniklý halogenid je bezbarvá kapalina s oxidační účinky.

Pentahalogenidy se připravují také přímou syntézou, ale za mírnějších podmínek než MoX_6 . Nejlépe prostudovanou sloučeninou je MoCl_5 který je pevný s dimerní strukturou a má tmavě zelenou barvu.[4]

Tetrahalogenidy nejsou tak početné ani běžné jako předchozí halogenidy. Existence MoI_4 je nejistá, protože se dá prokázat pouze v plynné fázi za vysokých teplot. Naopak MoF_4 je zelená pevná netěkavá látka, která taje bez rozkladu při 277°C . MoCl_4 je znám ve dvou modifikacích α a β formě. tetrahalogenidy podléhají oxidaci, hydrolyze a s Lewisovými bázemi poskytují adukty MoX_4L_2 . [4]

K trihalogenidům se dospěje redukcí vyšších halogenidů molybdenem. Výjimku tvoří MoI_3 , který se dá připravit přímou syntézou za daných podmínek. Jodidy jsou ve vodě nerozpustné intertní sloučeniny. U MoCl_3 dochází k deformaci struktury, která způsobuje vznik interakce Mo–Mo. To má na svědomí nízký magnetický moment v závislosti na teplotě.

Dihalogenidy nepodléhají oxidačně – redukčním reakcím, jedná se totiž o stabilní látky, Jejich stálost je způsobená tím, že jejich kalastry jsou zpevněny vazbou Mo – Mo. Díky této vazbě jsou všechny tyto sloučeniny diamagnetické.[4]



Obr. 9 Pourbaixův diagram Mo (22)

2.3.4 Reaktivita v prostředích

Za pokojové teploty je stálý proti účinku různých látek, jako jsou plyny (mimo F), neoxidující kyseliny, slabě alkalické roztoky, roztoky solí a roztavené kovy. Za zvýšené

teploty se stává reaktivní. Oproti platině není tak ušlechtilý jak vypovídá Pourbaixův diagram, který je uveden na obrázku (Obr. 9). [20]

V neoxidujících kyselinách (HF, HCl, HBr a HI) je molybden stálý. Pokud je HCl provzdušněna, tak za teploty varu dochází k mírnému napadení jeho povrchu. V kyselině sírové, která nepřesáhne koncentraci 60 % je Mo nereaktivní v celém rozsahu teplot. Kyselině dusičné odolává molybden při pokojové teploty pouze jejímu roztoku o koncentraci 10 %. Proti alkáliím je za pokojové teploty molybden stálý a za zvýšené teploty dochází k mírné reakci pouze s nimi o vysoké koncentraci.[20]

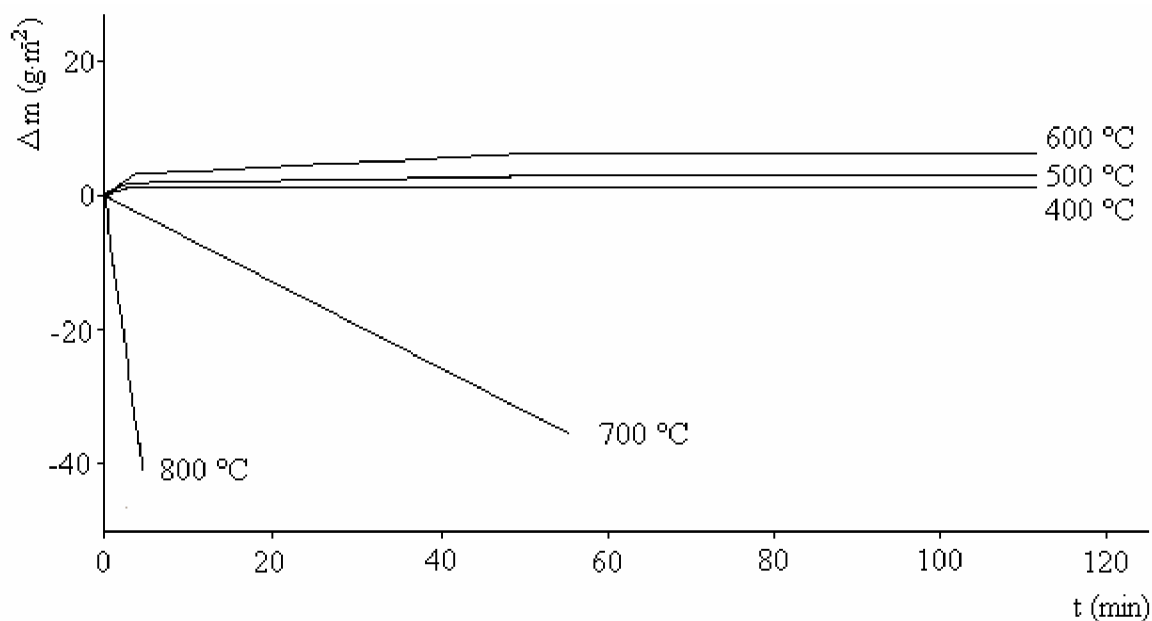
2.3.5 Reaktivita za vysokých teplot

Na vzduchu je molybden stálý do teploty 200 °C, ale již při teplotě 300 °C se stává značně reaktivní a na jeho povrchu dochází k oxidaci vzdušným kyslíkem za vzniku oxidu molybdenového MoO₃. Tato vrstva chrání kov pouze nedokonale. V oblasti teplot 400 – 650 °C se nevytváří MoO₃, ale především MoO₂. Za teplot vyšších než 650 °C dochází k oxidaci MoO₂ na MoO₃. Při této teplotě dochází již k úbytku hmotnosti Mo, protože dochází k těkání MoO₃. Po dosažení určité teploty se již na povrchu žádné vrstvy MoO₃ netvoří z důvodu ovšem hmotnost molybdenu se stále zmenšuje, to způsobuje okamžité odpaření vznikajícího MoO₃. Změny hmotnosti v závislosti na vznikajících korozních produktech jsou uvedeny v obrázku (Obr. 10).[20]

V atmosféře dusíku dochází k reakci s molybdenem za teploty 700 °C, při které vznikají nitridy molybdenu.[20]

S halogeny je molybden reaktivní v závislosti na jejich molekulové hmotnosti. S fluorem reaguje již za pokojové teploty, s chlorem nebo bromem dochází k reakci až za červeného žáru. S jodem prakticky nereaguje. Vzniklé halogeny a halogenoxydy molybdenu jsou značně těkavé látky.[20]

Za teplot nad 1000 °C velice málo reaguje s mědí, zlatem, stříbrem a taveninami skel. Naproti tomu rozpouští cín, hliník, železo, kobalt a nikl.[22]



Obr. 10 Časový průběh hmotnostních přírůstků molybdenu při teplotách 400 – 800 °C

3 SKLO

3.1 Křemenné sklo

3.1.1 Úvod

Křemenné sklo má ve své struktuře jedinou složku, kterou je oxid křemičitý SiO_2 . Vyznačuje se nízkou teplotní roztažností, vysokou chemickou odolností, vysokou tvrdostí a vysokou spektrální propustností. Jeho přední vlastností oproti ostatním sklům je jeho teplota měknutí nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Křemenné sklo se vyrábí ve dvou základních formách, ve formě čiré a ve formě neprůhledné. Stopové nečistoty, které jsou ve skle obsaženy jsou zabudovány do struktury skla a proto jsou velmi pevně chemicky vázány.[24]

3.1.2 Neprůhledné křemenné sklo

Neprůhledné křemenné sklo obsahuje množství bublinek ($0,005 - 0,2\text{ mm}$), které způsobují totální odraz světla. Vyrábí se tavením křemenných písků v elektrických pecích při teplotě $2000\text{ }^\circ\text{C}$. Tavenina tohoto skla má vysokou viskozitu a proto se nedá dokonale vyčeřit. Bublinky vzduchu obsažené ve sklovině jsou uzavřené a z tohoto důvodu je sklo použitelné ve vakuové technice. Toto sklo bývá o čistotě $99,5$ až $99,7\%$ SiO_2 . Jeho roztažnost je shodná se sklem čirým a lze bez problémů stavovat.[24]

3.1.3 Čiré křemenné sklo

Čiré křemenné sklo se liší výchozími surovinami, kterými jsou žilné křemeny, horský křišťál nebo synteticky připravený SiO_2 . Čistota tohoto skla je více než $99,9\%$ a z tohoto důvodu je naprosto bezbarvé.[24]

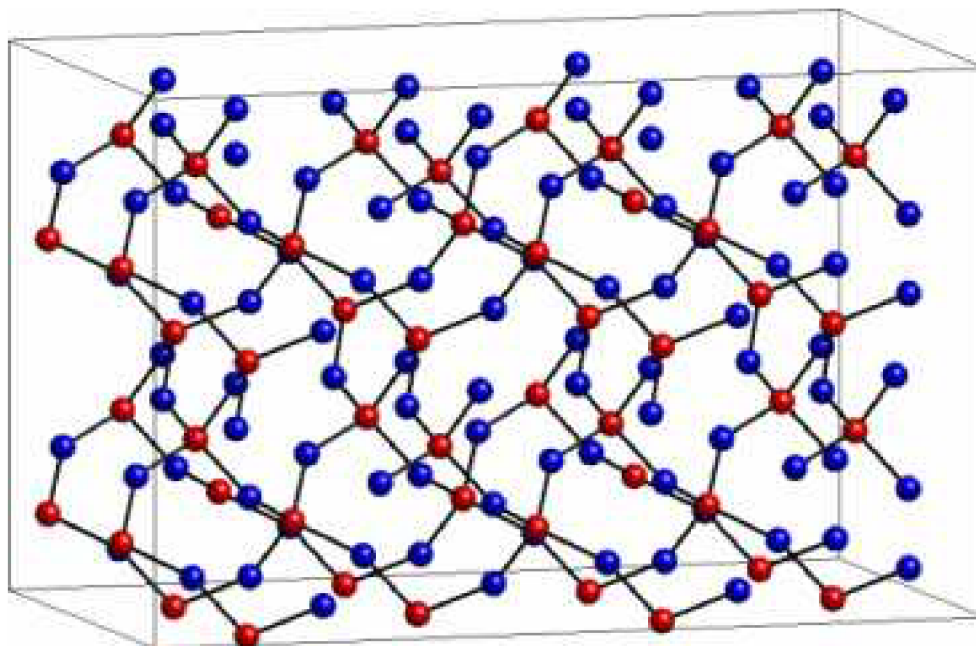
3.1.4 Struktura skla

Oxid křemičitý netvoří dvojně vazby, ale váže se přes kyslík s vedlejšími molekulami. Z tohoto důvodu vznikají koordinační stavební jednotky. V těchto jednotkách je centrální atom Si^{IV} obklopen čtyřmi atomy kyslíku jak je na obrázku. Vrcholové kyslíky se vážou na sousední křemíky v trojrozměrnou strukturu (Obr. 11). Vzniklé sesítění může být různé a tím vzniká řada polymorfních modifikací SiO_2 . Pro práci s křemenným sklem jsou důležité tři modifikace (křemen, cristobalit a tridymit), které jsou stále za atmosférického tlaku. Tyto modifikace se ještě mohou jednotlivě vyskytovat v α, β popřípadě γ formách.[24]

3.1.5 Krystalizace skla

V rozmezí intervalu teplot $1050\text{ }^\circ\text{C}$ až $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dochází ke krystalizaci křemenného skla a k tvorbě α -cristobalitu. Po ochlazení pod $270\text{ }^\circ\text{C}$ vzniká β -cristobalit a dochází k praskání vlivem odlišné roztažnosti mezi jednotlivými modifikacemi. Z tohoto důvodu se doporučuje sklo používat do teplot $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Krátkodobě lze zahřát na maximální teplotu $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Pokud již vznikne krystalizace α -cristobalitu, je třeba udržovat sklo nad teplotou $270\text{ }^\circ\text{C}$.

Krystalizaci urychlují nejen nečistoty obsažené ve skle, ale i na povrchu skla, například po doteku ruky.[24]



Obr. 11 Trojrozměrná struktura SiO₂

3.1.6 Odolnost proti náhlým změnám teploty

Obzvláště nízká tepelná roztažnost křemenného skla ($\alpha_{20-1000\text{ °C}} = 0,54 \cdot 10^{-6} \text{ K}$) je příčinou značné odolnosti proti změnám teploty. Křemenné sklo opakovaně vydrží zahřátí na 1000 °C a následné zchlazení na 20 °C. Při překročení teploty 1000 °C vzniká nebezpečí krystalizace α -cristobalitu, a tím praskání výrobku. Při dodržení teploty do 1000 °C výrobek z křemenného skla o tloušťce stěny 1–3 mm obvykle nepraskne.[24]

3.1.7 Chemická odolnost

Křemenné sklo je odolný materiál, který ale narušují roztoky hydroxidů. S minerálními kyselinami reaguje za pokojové teploty pouze s HF za tvorby těkavého SiF₄ dle reakce (23).

Chlor, brom, jod, síra, oxid siřičitý, chlorovodík, oxid dusičitý, vodík a kyslík s křemenným sklem nereagují. Sklo je korodováno některými roztavenými solemi chloridů, dusičnanů, fosforečnanů.[24]



4 NÁVRH APARATURY

4.1 Parametry

4.1.1 Vakuum

Vakuum se nazývá uzavřené prostředí, ve kterém je tlak plynů nebo par nižší než atmosférický tlak v okolí. Vakuum se vytváří pomocí zařízení zvaných vývěvy. Vývěvy se

liší dle fyzikálního principu činnosti a míry dosažitelného vakuua. Míra kvality vakuua je uvedena v tabulce (Tabulka 5).

Tabulka 5 Typy vakua

Oblast	Tlak (Pa)	Počet molekul na cm ³	Vývěvy dle vakua
Atmosférický tlak	101325	$2,7 \cdot 10^{19}$	bez vývěvy
Hrubé vakuum	30000 - 100	$10^{19} - 10^{16}$	vodní vývěva
Jemné vakuum	100 - 0,1	$10^{16} - 10^{13}$	rotační vývěva
Vysoké vakuum (HV)	$10^{-1} - 10^{-5}$	$10^{13} - 10^9$	difusní vývěva, getr
Ultravysoké vakuum (UHV)	$10^{-5} - 10^{-10}$	$10^9 - 10^4$	turbonukleární vývěva
Extrémně vysoké vakuum (XHV)	$< 10^{-10}$	$< 10^4$	technicky nedostupné

Tabulka 6 Přepočty tlaků

	Pascal	Atmosféra	Torr	Bar	Libra na č. palec
1 Pa	1 Pa	$9,86923 \cdot 10^{-6}$ atm	$7,5006 \cdot 10^{-3}$ Torr	10^{-5} bar	$1,45038 \cdot 10^{-4}$ psi
1 atm	101325 Pa	1 atm	760 Torr	1,01325 bar	14,696 psi
1 Torr	133,322 Pa	$1,31579 \cdot 10^{-3}$ atm	1 Torr	$1,3332 \cdot 10^{-3}$ bar	$19,337 \cdot 10^{-3}$ psi
1 bar	10^5 Pa	0,9869233 atm	750,0616 Torr	1 bar	14,50377 psi
1 psi	6894,7576 Pa	$68,046 \cdot 10^{-3}$ atm	51,7149 Torr	$68,945 \cdot 10^{-3}$ bar	1 psi

Na úspěšné provedení sublimace chloridů lanthanoidů je třeba vakuum o maximální hodnotě tlaku $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Míra vakua se standardně udává v Pa. V případě jiných jednotek se používá přepočtů, které jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 6). Laboratoř je vybavena difusní vývěvou, která je schopna zajistit dostatečnou kvalitu vakua pro potřeby sublimace.

4.1.2 Inertní plyny

Nejběžnějším plynem, který se v chemii používá je dusík. Když je třeba inertní atmosféra velmi reaktivních látek, které by mohly reagovat s dusíkem, používá se argon. V laboratoři je standardně dostupný dusík 5.0, který se ještě upravuje ve věžích obsahující molekulová síta pro dosušení a oxid měďný pro odstranění kyslíku.

Tabulka 7 Označení čistoty plynů

označení	čistota (%)	nečistoty (ppm)	nečistoty (%)
2.0	99	10000	1
3.0	99,9	1000	0,1
3.5	99,95	500	0,05
4.8	99,998	20	0,002
5.0	99,999	10	0,001
5.5	99,9995	5	0,0005
6.0	99,9999	1	0,0001
7.0	99,99999	0,1	0,00001

Tento dusík s obsahem vodní páry a kyslíku pod 1 ppm je rozveden po laboratoři. Dostupné jsou i plyny o vyšších čistotách. V České republice největší dodavatel technických plynů firma Linde Gas a.s. má v nabídce dusík s maximální čistotou 6.0 a argon 7.0. Tyto plyny mají obsah vodní páry a kyslíku pod 0,02 ppm. Označení vyjadřující čistotu plynu je vysvětleno v tabulce (Tabulka 7).

4.1.3 Pícky

Laboratorní muflové pece

Tyto pece jsou určeny pro spalování a žhání chemických látek. Ohřev je zajištěn topnými tělesy, které jsou od žhacího prostoru pece odděleny keramickou muflí. Mufle bývá nejčastěji vyrobena na bázi hlinitanových materiálů, má většinou vnitřní tvar kvádru. Pece jsou standardně dodávány s teplotou ohřevu 1100 – 1300 °C.

Pece laboratorní trubkové

Tyto pece mají topnou část ve tvaru válce, ve které je umístěna žáruvzdorná trubice. Maximální teploty ohřevu jsou od 1000 do 1500 °C. Speciální vysokoteplotní pece s topnými tělesy na bázi MoSi_2 dosahují teploty ohřevu až 1800 °C. Tyto pece jsou dostupné ve vertikálním, horizontálním popřípadě variabilním provedení. Pece pro laboratorní účely jsou vyráběny nejrůznějšími firmami v nejrůznějších provedeních. Pro ohřev navržené aparatury se nejvíce hodí trubková pec s teplotou ohřevu minimálně 1100°C.

Pro ohřev navržené aparatury se muflová pec nehodí. Tyto pece jsou vhodné na spalování v žhacích kelímcích. Tvar mufle není vhodný pro navrženou válcovou aparaturu. Také přívod inertního plynu a vakua by byl komplikovaný. Z toho to důvodu je ideálním řešením pec trubková.

V České republice vyrábí trubkové pece společnost LAC, s.r.o.. Distributoři trubkových pecí na český trh jsou společnosti Artik studio, s.r.o., TH&L SYSTEMS.

Trubkové pece firmy LAC, s.r.o.

Společnost LAC, s.r.o. vyrábí trubkové pece (Obr. 12) s horizontální trubicou v nerezovém provedení.



Obr. 12 Trubková pec LAC, s.r.o.

Jejich parametry jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 8). K nadstandardnímu vybavení za příplatek patří napojení pece k PC, přívod ochranné atmosféry, trubky z různých materiálů nebo stojan vertikálního umístění pece. Cena pecí v základní výbavě je od 60 000 do 130 000 Kč.[25]

Tabulka 8 Parametry pecí LAC s.r.o.

Typ LAC	t max (°C)	Průměr (mm)	Vnější rozměry (mm)	Top. zóna (mm)	Délka (mm)	Příkon (kW)	Hmotnost (kg)	Síť (V)
LT 50/300/13	1300	50	570x310x510	300	650	3,2	75	230
LT 50/500/13	1300	50	810x310x510	500	850	5	85	400
LT 50/750/13	1300	50	1100x310x510	750	1100	8	95	400
LT 75/500/13	1300	75	810x400x600	500	850	6,5	85	400
LT 75/750/13	1300	75	1100x400x600	750	1100	10	95	400
LT 100/500/13	1300	100	810x450x650	500	850	7	85	400
LT 100/750/13	1300	100	1100x450x650	750	1100	11,5	95	400

Trubkové pece Nabertherm

Trubkové pece distribuuje v České republice společnost Artik studio, s.r.o.. V jejím sortimentu výrobků se nacházejí trubkové pece horizontální a variabilní (Obr. 13). Jejich parametry jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 9) Univerzální pece se stojanem mohou pracovat v jakémkoliv úhlu. Cena těchto pecí se v základní verzi pohybuje od 30 000 Kč. K těmto pecím je možné dokoupit příslušenství.[26]



Obr. 13 Trubkové pece Nabertherm

Tabulka 9 Parametry pecí Nabertherm

Typ Nabertherm	t max	Průměr	Vnější rozměry	Top. zóna	Délka	Příkon	Hmotnost	Sít
	(°C)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(kW)	(kg)	(V)
R 50/250/12	1200	50	400x240x490	250	450	1,2	20	230
R 50/500/12	1200	50	650x240x490	500	700	1,8	25	230
R 100/750/12	1200	90	1000x360x640	750	1070	3,6	80	230
R 50/250/13	1300	50	400x240x490	250	450	1,3	35	230
R 50/500/13	1300	50	650x240x490	500	700	1,8	48	230
R 100/750/131	1300	90	1000x360x640	750	1070	4,4	120	400

Trubkové pece Carbolite

Společnost TH&L SYSTEMS je dodavatelem pecí Carbolite (Obr. 14). Tato firma má ve svém sortimentu pece řady MTF, které narozdíl od předchozích výrobců mají průměr trubky menší než 50 mm. Parametry těchto pícek jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 10).[27]

Tabulka 10 Parametry pecí Carbolite MTF

Carbolite MTF	t _{max}	Průměr	Vnější rozměry	Top. zóna	Délka	Příkon	Hmotnost	Sít
	(°C)	(mm)	(mm)	(mm)	(mm)	(kW)	(kg)	(V)
MTF 10/15/130	1000	15	265x150x175	130	150	0,4	5	230
MTF 10/25/130	1000	25	265x150x175	130	150	0,4	6	230
MTF 12/25/250	1200	25	375x370x375	250	300	0,7	10	230
MTF 12/25/400	1200	25	375x450x375	400	450	1	15	230
MTF 12/38/250	1200	38	430x370x375	250	300	1	10	230
MTF 12/38/400	1200	38	430x450x375	400	450	1,5	15	230

Vhodnou píčkou, z rozměrového tak teplotního hlediska, je píčka Carbolite MTF 12/38/250. Ostatní pece nejsou příliš vhodné z důvodu jejich velkých rozměrů a spotřeby energie a ceny. Jejich potenciál by nebyl využit.[27]



Obr. 14 Trubková píčka Carbolite MTF

4.1.4 Kohouty

Na aparatuře kohouty plní funkci uzavírání přívodu inertního plynu a vakua do sublimačního prostoru. Jelikož se kohouty nachází mimo tepelně namáhanou část aparatury není třeba dbát na jejich vysokou tepelnou odolnost. Kohout zde neplní funkci regulační, ale uzavírací, proto není třeba požívat ventily. Nejvhodnějším kohoutem je kuželový kohout, z důvodu ceny, jednoduché obsluhy a vysoké těsnosti při uzavření. Kohouty z křemenného skla nabízí firma Merci, s.r.o.[28]

Ventily

Skleněné ventily uzavírají průtok tekutiny systémem, kdy na skleněné sedlo dosedá kuželka z teflonu. Proudící tekutina nesmí obsahovat tuhé částice, které by mohly poškodit a agresivní látky, které by poškozovaly části ventilu. Teplota použití těchto ventilů je omezená teplotní stabilitou materiálu jednotlivých částí. Otáčením ventilu lze snadno regulovat průtok tekutin.

Kulové kohouty

Tyto kohouty tvoří skleněné tělo a skleněná uzavírací část, mezi těmito částmi je teflonové těsnění. Uzavření se provádí otočením kohoutu o 90°. Nejsou vhodné pro uzavírání velkých rozdílů tlaku.

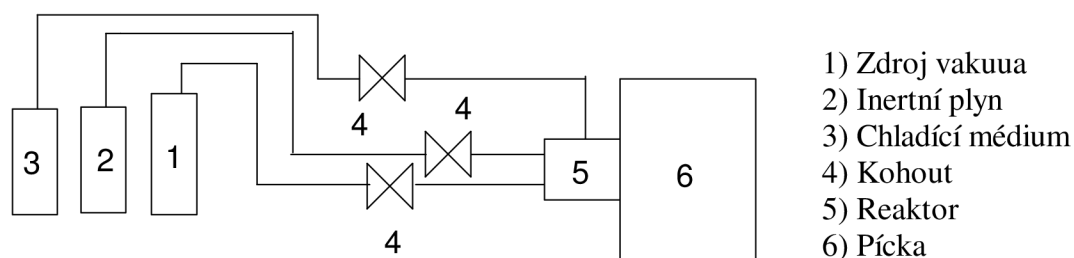
Kuželové kohouty

Tyto kohouty mají skleněné tělo, které je zabroušené a zapadá do něj zabroušená kuželka. Povrch mezi kuželkou a tělem se je nutné mazat vhodnou mazací pastou, jinak dojde k zapečení kohoutu. Tento kohout se stejně jako předchozí kohout uzavírá otočením o 90°.

4.1.5 Spoje aparatury

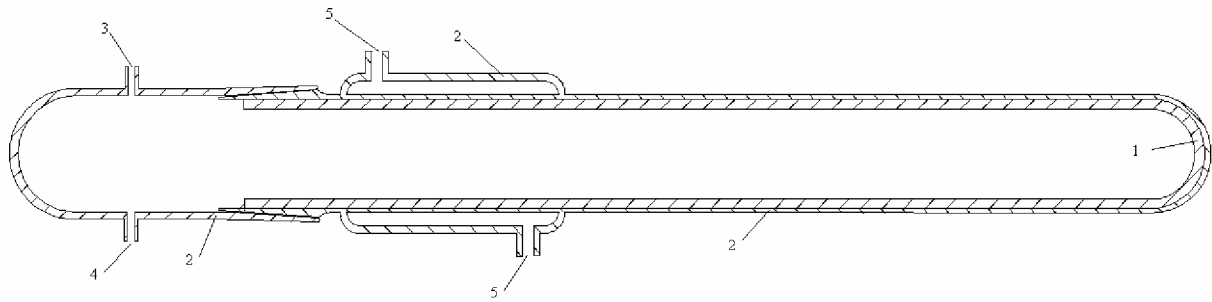
Křemenná část aparatury je ze dvou částí. První část je umístěna v píce. Druhá část bude napojena na přívod vakua a inertního plynu. První část aparatury musí mít pozitivní tvar a musí být napojena na druhou část snadno rozebíratelným a přitom plynotěsným spojem. Tyto podmínky splňuje zábrusový spoj namazaný vhodným mazadlem. Nevýhoda těchto spojů je nízká odolnost proti vysokým teplotám. Při odpaření nebo rozkladu mazadla dojde k zapečení zábrusu a tím se stane nerozebíratelný. Aby se předešlo zapečení bude tento spoj mimo aparaturu v dostatečné vzdálenosti od pícky. Pro zajištění dostatečné plynotěsnosti spoje je nezbytné použít mazadlo typu PTFE nebo silikonové Dow Corning.

4.2 Schéma zařízení

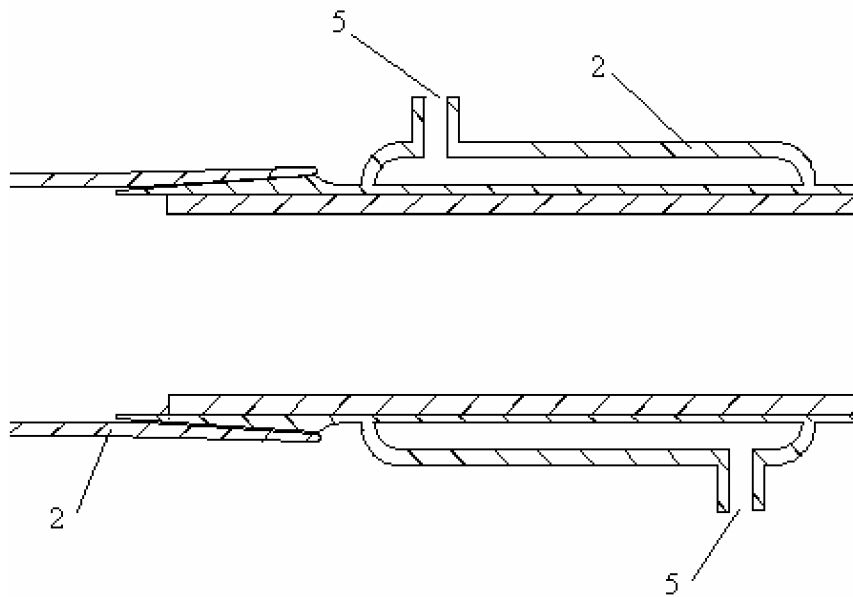


Obr. 15 Schéma základních částí aparatury a jejich zapojení mezi s sebou

4.3 Nákres aparatury



Obr. 16 Nákres aparatury



Obr. 17 Detail spoje a chlazení

Popis:

- 1 – Molybden
- 2 – Křemenné sklo
- 3 – Přívod vakua
- 4 – Přívod vakua
- 5 – Přívod chladícího média

4.3.1 Popis aparatury.

Aparatura se skládá ze dvou hlavních částí vyrobených z křemenného skla. Jedna část obsahuje přívod vakua a inertních plynů do aparatury. Druhá obsahuje molybdenovou vložku chránící křemenné sklo před působením chloridů lanthanoidů v plynné fázi. Část tohoto dílu aparatury bude umístěn v pícce, kde bude vystavován teplotám okolo 1000 °C. Na části která nebude v pícce je umístěno chlazení, které bude ochlazovat molybdenovou část aparatury a tím zajistí, desublimaci plynného chloridu lanthanoidu.

5 MATERIÁL APARATURY

5.1 Typy, cena a dostupnost komerčních materiálů

5.1.1 Dostupnost halogenidů lanthanoidů

Společnost Sigma Aldrich, Tianjiao International, Alfa Aesar a Acros Organics má ve svém sortimentu hydratované i bezvodé chloridy všech lanthanoidů. Společnost Metall Rare Earth Limited dodává pouze hydráty těchto solí. Některé jsou k dostání až o čistotě 99,9999 %. Neúplný sortiment chloridů dále nabízí společnost MP Biomedicals, LLC a TCI America.

5.1.2 Platina

Tento kov je sledovaná komoditní položka na komoditní burze. Na burze se nyní cena platiny pohybuje okolo 1650 USD za trojskou unci (1 oz = 28,35 g), před rokem přibližně 1200 USD. Cena se z tohoto důvodu velice mění a není ji proto vhodné uvádět.

V případě použití platiny, by byla použita tenká folie, kterou by byla vyložena vnitřní část aparatury. Tyto folie například dodává firma Alfa Aesar, která je dceřinou společností Johnson Matthey. Ceny různých folií jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 11).

Tabulka 11 Ceny Pt folií [29]

Typ	Rozměr (mm)	Tloušťka (mm)	Čistota (%)	Cena (Eur)
11509	50 x 50	0,1	99,99	871
12059	50 x 50	0,1	99,997	1085
38378	25 x 25	0,25	99,95	686
12057	25 x 25	0,5	99,95	1048

5.1.3 Molybden

Molybden je také jednou z burzovních komodit. Jeho cena za poslední rok se přibližně zdvojnásobila. Nyní se pohybuje kolem 40 USD za kilogram. Molybdenové polotovary distribují firmy SOLID Brno s.r.o., která dodává ve formě plechů, drátu a tyčí o čistotě min. 99,8 %. Firma Kovy a slitiny, s.r.o. se zabývá zpracováním kovového odpadu. Recyklovaný molybden následně dodává do hutí jako leguru ocelí., STS-Metalle GmbH, Alfa Aesar.

5.1.4 Křemenné sklo

Křemenné sklo se vyrábí nejčastěji ve formě trubice, tyčí, pásů a nebo desek. V našem případě je zapotřebí křemenná trubice o vnitřním průměru 30 mm. Trubice z křemenného skla distribují různé firmy Merci, PeTra Trutnov, Sentro Tech. Trubice jsou dodávány v rozměrech 1–100 mm a standardní délce 1000 mm. Pro výrobu aparatury je třeba zajistit zakázku na zhotovení aparatury. Práce z křemenným sklem jsou díky jeho vlastnostem velice obtížné. Zakázkovým zpracováním křemenného skla se zabývá firma STROZA s.r.o.

5.2 Návrh materiálu na aparaturu

Aparatura se skládá z dvou hlavních částí. První část je křemenná zajišťující inertní atmosféru a druhá sublimační část je molybdenová. Křemenné sklo je vhodné z důvodu

inertnosti a odolnosti proti vysokým teplotám v sublimačním prostoru. Nevýhodou tohoto skla je reaktivita s halogenidy, která by znehodnotila sublimovanou látku. Z tohoto důvodu je do aparatury vložena molybdenová část, která chrání křemenné sklo před stykem parami chloridů. Problémy nastávají při styku molybdenové části HX nebo X_2 . Z toho důvodu není tento materiál vhodný na tuto aparaturu, když během reakce dochází k rozkladu RX_3 na RX_2 a X_2 . Při absenci lanthanoidu v halogenidu, může být použit jako materiál aparatury grafit.[10]

Vakuum nutné na jejich sublimaci, zároveň chrání molybden před oxidací za vysokých teplot.

6 ZPŮSOBY ZPRACOVÁNÍ MATERIÁLU

Polotovar kovového molybdenu je třeba upravit do finální podoby dle nákresu aparatury. V případě sériové výroby je nejvhodnější metodou práškové slinování. Pro tento případ je nejvhodnější metodou řezání, obrábění, popřípadě broušení.

Z polotovaru čistého molybdenu, budou odděleny části, ze kterých budou vyfrézovány lodičky. V těchto lodičkách se bude vkládat samotný chlorid lanthanoidu do aparatury. Do molybdenového válce bude vyvrtán otvor a v něm bude probíhat veškerá sublimace a desublimace. Více o problematice zpracování kovových materiálů je uvedeno v literatuře [30] [31] [32].

7 KOROZE APARATURY

7.1 Křemenné sklo

Na zevním povrchu křemenné části aparatury, která je umístěná v píce mohou vznikat korozní produkty na bázi oxidů. Vznikají reakcí materiálu aparatury s žáruvzdornými vyzdívkami a topnými tělesy pícek. Nejčastěji se jedná oxidy Zr, Cr, Al. Dle vnitřní konstrukce odporových těles v peci se mohou na povrchu aparatury vyskytnout i oxidy Mo, Pt, Sn.[34] Pokud dojde při sublimaci ke styku křemenného skla a par chloridu lanthanoidu dojde k reakci (3). Vzniklý produkt $SiCl_4$ je plynná látka, která bude okamžitě odcházet z povrchu a bude odtahována vakuem mimo aparaturu. Druhý produkt této reakce je tuhý $ROCl$ a bude vyloučený na povrchu skla. Dále mohou vznikat různé halogenkřemičitany lanthanoidů.

7.2 Molybden

Jako korozní produkt reakce molybdenu s chloridem lanthanoidu by nejspíše vznikal chlorid molybdeničitý, který by byl vyloučen ve formě tenké vrstvy bílého prášku na povrchu molybdenu.[10]

Ve výzkumu bylo zjištěno, že při pokojové teplotě má na korozi molybdenu v roztoku větší vliv pH, než chloridy.[33]

8 ANALÝZA PRODUKTŮ KOROZE

8.1 Typy použitelných analýz

Základní metodou stanovení vznikajících změn na jednotlivých dílech aparatury je jejich vizuální kontrola. Části aparatury se nafotí před a následně po sublimaci. Po porovnání změn vzhledu povrchu. Toto porovnání je nejjednodušší metodou obecného zjištění vzniku koroze.

8.1.1 Analýza křemenné části

Analýza křemenného skla lze provést po vhodné přípravě vzorku jak klasickými, tak instrumentálními metodami. Z klasických metod se používá gravimetrie a volumetrie. Tyto metody v nynější době nejsou příliš využívány. Jsou časově a operačně náročné. Z instrumentálních metod se k analýze používají MAS-UV/VIS, F-AAS, ET-AAS, HG-AAS, AES, ICP-AES, RFA a ICP-MS. [34]

8.1.2 Analýza molybdenové části

Na vzorku molybdenové části aparatury mohou být provedeny analýzy lišící se v přípravě vzorku. Analýza může být provedena rozpuštěním vzorku a následně stanoveno jeho prvkové složení a nebo může být analýza na tuhém vzorku.[35]

Analýza aparatury v kapalně fázi spočívá v rozpuštění vzorku a následné stanovení metodou atomové spektrometrie. Lanthanoidy jsou obtížné na atomizaci. Metoda AAS vyžaduje atomizaci plamenovým atomizátorem za použití plynů s vysokou teplotou plamene nebo grafitové kyvety. Analýza AES je ideální metodou s ICP zdrojem.[35]

Analýza tuhého vzorku spočívá ve vytvoření krystalografického výbrusu na povrchu vzorku. Tento výbrus se po odleptání vhodné vrstvy analyzuje metodou SEM. Výstup této analýzy odhalí strukturu krystalů v molybdenu a určí typ koroze. Prvkové složení stanoví rentgenová analýza krystalografického výbrusu na vzorku. První metodou je EDS (EDX, EDAX). Tato metoda zjišťuje prvkové složení vzorku. Může být použita jako bodová, lineární, plošné a nebo tzv. X-ray mapping. Při X-ray mappingu je zjištěno prvkové složení v jednotlivých bodech vzorku. Metodou XRD se stanoví prvkové zastoupení prvků a typ krystalové mřížky v kovu a její parametry. Metodou EBSD se zjišťuje typ krystalové mřížky. Touto metodou lze vybrat ke stanovení i jeden krystal v mřížce ke stanovení. Průnik této metody do materiálu je přibližně 10 μm.

Nedestruktivní analýzy tuhého vzorku. Touto metodou je prozařování vzorku gama zářením, ultrazvukové zkoušky, DTA a termogravimetrické zkoušky. [36]

8.2 Výběr nejvhodnější metody

Analýza molybdenové části aparatury určující korozi aparatury bude provedena na krystalografickém výbrusu části aparatury. Na výbrusu bude analyzován povrch molybdenu jak optickým, tak elektronovým mikroskopem a bude provedena prvková analýza metodou stanovení EDAX.

9 ZÁVĚR

V této práci byly popsány fyzikální a chemické vlastnosti hydratovaných i bezvodých chloridů lanthanoidů. Následně byly rozepsány přípravy těchto látek a dehydratace jejich hydrátů. Dále se pojednává o sublimaci a korozní charakteristice kovových a nekovových materiálů sublimační aparatury. Dle zjištěných údajů byla navržena aparatury samotné sublimace. Pro stavbu a zprovoznění aparatury byla zjištěna dostupnost na trhu s polotovary materiálů a pícek. Byly navrženy postupy zpracování těchto polotovarů do finální podoby. Kvůli identifikaci vznikajících korozních produktů byly navrženy postupy analýzy materiálů aparatury. Tato práce má sloužit jako teoretický podklad stavby sublimační aparatury na přečištění chloridů lanthanoidů.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] MEYER, Gerd, WICKLEDER, Mathias S. *Simple and complex halides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [online]. 2000 [cit. 2009-11-10], s. 53-124. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B7GXB-4DXJCWJ-1J/2/57e574bfcf2768f9b7cbea5fe1926168>>. ISSN 0168-1273.
- [2] POWEL, Jack E. *Separation chemistry. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths : Nonmetallic Compounds I* [online]. 1979, Vol. 3, No. 22, [cit. 2010-05-13].
- [3] JURSIK, František. *Anorganická chemie kovů* [online]. první. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002 [cit. 2010-03-03]. Dostupné z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-504-8/pages-img/> ISBN 80-7080-504-8.
- [4] GEEENWOD, N.N., EARNSHAW, A. *Chemie prvků*. [s.l.] : [s.n.], 1993. 2 sv. (793, 841 s.). ISBN 80-85427-38-9.
- [5] RIZKALLA, Emil N.; CHOPIN, Gregory R. *Hydratation and hydrolysis of lanthanides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [online]. 1991, Vol. 15, No. 103, [cit. 2010-05-14].
- [6] KLIKORKA, Jiří; HÁJEK, Bohumil; VOTINSKÝ, Jiří. *Obecná a anorganická chemie*. druhé. Praha : SNTL, 1989. 592 s. ISBN 04-607-89.
- [7] *F-orbitals* [online]. 2009 [cit. 2010-05-14]. Chem 151A: Inorganic Chemistry. Dostupné z WWW: <<http://www.chemistry.ucsc.edu/~soliver/151A/Handouts/f-orbitals.gif>>.
- [8] MUCK, Alexandr. *Základy strukturní chemie*. 1. vyd. [s.l.] : Academia, 2006. 508 s. ISBN 80-200-1326-1.
- [9] COTTON, Simon. *Lanthanide and actinide chemistry*. England : Wiley, 2007. 263 s. Dostupné z WWW: <<http://books.google.com/books?hl=cs&lr=&id=SvAbtU6XvzgC&oi=fnd&pg=PR15&dq=solubility+of+lanthanide+halides&ots=zXMqZRgLba&sig=Gwzo3U8Vkt-Rn5lYUd0dvMUGXDQ#v=onepage&q&f=false>>. ISBN 978-470-01005-1.
- [10] HASCHKE, John M. *Halides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [online]. 1979 [cit. 2009-11-12], s. 89-145. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B7GXB-4F4S523-S/2/1973347a8346e3ec5062f2e6c448c5de>>.
- [11] KARRAKER, D. G. *Coordination of trivalent lanthanide ions. Journal of chemical education* [online]. 1964, roč. 47, č. 6, [cit. 2010-03-25]. Dostupný z WWW: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed047p424>>.
- [12] *Synthesis and Crystal Structure of Triytterbium Chloroorthosilicate. Inorganic chemistry*. 1973, Vol. 12, No.5, s. 1140-1143.
- [13] KONINGS, R.J.M.; KOVÁCS, A. *Thermodynamics properties of the lanthanide(III) halides. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* [online]. 2003, Vol. 33, No. 213, [cit. 2010-05-17].
- [14] BORZONE, Gabriella, RAGGIO, Riccardo, FERRO, Riccardo. *Thermochemistry and reactivity of rare earth metals. Phys. Chem. Chem. Phys* [online]. 1999 [cit. 2009-11-25], s. 1487-1500.

- [15] MODDIE, D. Taylor. *Preparation of anhydrous lanthanon halides*. Chem. Rev. [online]. 1961 [cit. 2009-11-09], s. 503-507.
- [16] MEYER, G.; MORSS, L.R. *Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds* [online]. Netherlands : Kluwer, 1991 [cit. 2010-05-14]. Dostupné z WWW: <http://books.google.com/books?hl=cs&lr=&id=bnS5eHL2w8C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Synthesis+of+Lanthanide+and+Actinide+Compounds&ots=Gus3wTcYhz&sig=MAYmn6tx4dwpQ5mY14NTu7i5V_k#v=onepage&q&f=false>. ISBN 0-7923-1018-7.
- [17] MILLER, J. F., MILLER, S. E., HIMES, R. C. *Preparation of Anhydrous Rare Earth Chlorides for Physicochemical Studies*. Chem. Rev. [online]. 1959 [cit. 2009-11-15], s.1449-1451.
- [18] HANIKA, Jiří. *Speciální separační procesy*. Praha : VŠCHT, 1995. 77 s. ISBN 80-7080-242-1.
- [19] EYSSELTOVÁ, Jitka; MIČKA, Zdeněk; LUKEŠ, Ivan. *Základy laboratorní techniky*. druhé. Praha : Karolinum, 2004. 95 s. ISBN 80-246-0783-2
- [20] ČERNÝ, Miroslav, et al. *Korozivní vlastnosti kovových a konstrukčních materiálů*. Praha : SNTL, 1984. 264 s. ISBN 4-239-84.
- [21] VOHLÍDAL, Jiří; JULÁK, Alois; ŠTULÍK, Karel. *Chemické a analytické tabulky*. první. Praha : Grada, 1999. 652 s. ISBN 80-7169-855-5.
- [22] PIŠEK, F.; JENÍČEK, L.; RYŠ, P. *Nauka o materiálu : neželezné kovy*. Praha : Academia, 1973. 596 s. ISBN 21-111-73.
- [23] PLUHAR, J., et al. *Strojírenské materiály*. druhé. Praha : SNTL/ALFA, 1977. 568 s. ISBN 04-212-77.
- [24] WOLF, Miloš Bohuslav. *Technická skla a jejich vlastnosti*. první. Praha : SNTL, 1987. 320 s. ISBN 04-808-87.
- [25] *LAC Art of heating* [online]. 2010 [cit. 2010-04-28]. Pece laboratorní trubkové LT . Dostupné z WWW: <<http://www.lac.cz/www/cz/page-239-pece-lt.html?mtform=mjtb132h1g81vcmc7hnm15qj6>>.
- [26] *Nabertherm* [online]. 2010 [cit. 2010-04-28]. Laboratoř. Dostupné z WWW: <<http://www.pecenabertherm.cz/trubkove-pece-labo.html>>.
- [27] *TH&L Systems* [online]. 2010 [cit. 2010-04-26]. Carbolite MTF. Dostupné z WWW: <http://katalog.thlsystems.com/product_info.php?cPath=59_58&products_id=246&osCsid=qhtabr9ujdsran16cev2u17pnkl2m13r>.
- [28] *Merci* [online]. 2010 [cit. 2010-05-01]. Křemenné výrobky. Dostupné z WWW: <http://old.merci.cz/katalog/sklo-a-porcelan/1023_kremenne-vyroby>.
- [29] *Alfa Aesar* [online]. 2010 [cit. 2010-05-25]. Element search. Dostupné z WWW: <<http://www.alfa.com/en/gp160w.pgm>>.
- [30] FRISCHHERZ, Adolf; SKOP, Paul. *Technologie zpracování kovů 1 : Základní poznatky*. třetí. Praha : SNTL, 1999. 268 s. ISBN 80-902110-7-0.
- [31] FRISCHHERZ, Adolf; SKOP, Paul. *Technologie zpracování kovů 1 : Odborné znalosti*. třetí. Praha : SNTL, 1999. 280 s. ISBN 80-902110-8-9.
- [32] HLUCHÝ, Miroslav; HANĚK, Václav. *Strojírenská technologie 2 - 2. díl : Koroze, základy obrábění, výrobní postupy*. první. Praha : Scientia, 1999. 176 s. ISBN 80-7183-127-1.

- [33] DE ROSA, L., et al. *The wet corrosion of molybdenum thin film – Part I: Behavior at 25 °C*. WILEY [online]. 2004, č. 8, [cit. 2010-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/109581615/PDFSTART>>.
- [34] KŘEŠŤAN, Vítězslav, et al. *Analýza skelných materiálů a surovin pro jejich výrobu : Metodický průvodce*. první. Praha : Práh, 2001. 599 s. ISBN 80-7252-057-1.
- [35] ČERNOHORSKÝ, Tomáš; JANDERA, Pavel. *Atomová spektroskopie*. první. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1997. 218 s. ISBN 80-7194-114.
- [36] ECKERTOVÁ, Ludmila; FRANK, Luděk. *Metody analýzy povrchů : Elektronová mikroskopie a difrakce*. první. Praha : Academia, 1996. 379 s. ISBN 80-200-0329-0.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Lanthanoidy (Ce – Lu)	Ln
Teorie tvrdých, měkkých Lewisovských kyselin a zásad	HSAB
Americký dolar	USD
Molekulová absorpční spektrometrie	MAS
Ultrafialové spektrum záření	UV
Viditelné spektrum záření	VIS
Plamenová atomová absorpční spektrometrie	F-AAS
Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací	ET-AAS
Atomová absorpční spektrometrie s generováním plynných hydridů	HG-AAS
Rentgenová fluorescenční spektrometrie	RFA
Zdroj indukčně vázaného plazmatu	ICP
Hmotnostní spektrometrie	MS
Skenovací elektronová mikroskopie	SEM
Rentgenová difrakční analýza	XRD
Energiově dispersní rentgenová spektroskopie	EDS
Vlnově dispersní rentgenová spektroskopie	WDS
Energiově kvantitativní analýza	EDAX
Termogravimetrická analýza	DTA