

## PRÍSPEVOK K PYROHYDROLYTICKEJ METÓDE ANALÝZY FLUORIDOV (III) OPTIMÁLNE PODMIENKY PYROHYDROLÝZY

K. MATIAŠOVSKÝ, C. KUBÍK

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

### Úvod

V našich predchádzajúcich prácach sme stanovili účinnosť rozličných aktivátorov pri analýze fluoridov pyrohydrolytickou metódou z hľadiska ich vplyvu na zníženie teploty začiatku rozkladu [6] a určili sme vplyv teploty na rýchlosť hydrolýzy pri analýze fluoridov používaných pri výrobe hliníka [7]. V tejto práci sme sa zamerali na sledovanie ďalších faktorov, ktoré môžu ovplyvniť správnosť, presnosť, resp. rýchlosť analýzy.

Cieľom práce bolo určiť:

a) správnosť nameraných hodnôt. Aby sa zistilo, či sú výsledky analýzy pri použití  $\text{TiO}_2$  ako aktivátora správne, analyzoval sa rekryštalovaný NaF p. a.;

b) optimálne podmienky pri titrácii kondenzátu. Práce jednotlivých autorov [1, 3, 4, 8—10, 12] sa značne rozchádzajú v názoroch na postup pri titrácii, ako aj na použiteľnosť rozličných titračných činidiel a indikátorov. Pri analýze sublimovaného  $\text{AlF}_3$  sa overila vhodnosť použitia jednoduchej acidimetrickej titrácie. Ako titračné činidlá sa použili roztoky NaOH a  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a sledoval sa vplyv ich koncentrácie na presnosť stanovenia. Aby sa určil vplyv indikátora, urobili sa dve série analýz s indikátormi, ktorých farebná zmena nastáva v rôznych oblastiach pH. Použil sa fenolftaleín (farebná zmena podľa [11] v oblasti pH 8,3—10,0) a krezolová červená (pH 7,2—8,8);

c) vplyv spôsobu uloženia vzorky a aktivátora. Podľa práce [10] musí byť v lodičke pod zmesou vzorky a aktivátora a nad ňou vrstva aktivátora, ktorá má úlohu tepelnej izolácie, t. j. po vložení lodičky so vzorkou do vyhriatej pece má zabrániť rýchlemu zahriatiu vzorky, čo by mohlo podľa autorov tejto práce viesť k strhávaniu nerozloženého fluoridu do kondenzátu a v konečnom dôsledku k nižším výsledkom analýzy. Na overenie týchto údajov sa uskutočnili dve série stanovení. Pri prvej sa sledoval vplyv spôsobu uloženia pri analýze technického kryolitu, pri druhej sa analyzoval technický fluorid hlinitý. Vzhľadom na relatívne vysoký tlak pár  $\text{AlF}_3$  pri teplote merania možno predpokladať, že spôsob uloženia vzorky by mohol ovplyvňovať namerané hodnoty;

d) optimálny pomer návažkov vzorky a aktivátora. Účelom tohto sledovania bolo určiť, aký musí byť pri použitom aktivátore minimálny pomer návaž-

ku aktivátora a vzorky, aby sa dosiahol úplný rozklad. Pri sledovaní tejto, ako aj všetkých ďalších závislostí sa ako analyzovaná vzorka použil technický kryolit;

e) vplyv prietoku vodnej pary na rýchlosť hydrolýzy. Rýchlosť hydrolýzy analyzovaného fluoridu je určovaná najmä teplotou, druhom použitého aktivátora a množstvom vodnej pary, ktorá prejde reakčnou trubicou za časovú jednotku. Podľa práce [4] je závislosť rýchlosti hydrolýzy od prietokovej rýchlosti pary pri danej teplote a aktivátore lineárna a pri dvojnásobnom zvýšení prietokovej rýchlosti sa rýchlosť hydrolýzy zvýši dvojnásobne. V prácach [1, 3, 8—10, 12] sa tejto závislosti venovala len malá pozornosť, alebo sa nesledovala vôbec napriek tomu, že rýchlosť prietoku pary je z hľadiska rýchlosti hydrolýzy jedným z určujúcich faktorov;

f) vplyv veľkosti návažku na presnosť a rýchlosť analýzy. Účelom sledovania tejto závislosti bolo určiť, aký je minimálny návažok analyzovaného fluoridu, potrebný pre získanie presných a reprodukovateľných výsledkov, ako aj overiť, či pri znížení návažkov sa skráti trvanie analýzy.

## Experimentálna časť

### Zariadenie

Pri pyrohydrolyze sa použila platinová aparátúra. Zariadenie, spôsob regulácie a meranie teploty a spôsob regulácie prietoku vodnej pary sme opísali v prácach [6, 7].

### Použité chemikálie

Ako vzorky pri analýze sa použili: sublimovaný  $\text{AlF}_3$ ,\* technický  $\text{AlF}_3$ , technický  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  a  $\text{NaF}$  p. a. Fluorid sodný sa rozpustil v destilovanej vode, roztok sa v platinovej miske čiastočne odparil, pričom vykryštalovala časť  $\text{NaF}$ . Kryštalizačný roztok sa odfiltraval, vykryštalovaný  $\text{NaF}$  sa znova rozpustil a postup sa opakoval. Po filtrácii sa  $\text{NaF}$  premyl redestilovanou vodou a vysušil sa pri  $110^\circ\text{C}$ .

V časti zameranej na stanovenie optimálnych podmienok pri titrácii kondenzátu sa na titráciu použili roztoky  $0,2\text{ N-NaOH}$ ,  $0,02\text{ N-NaOH}$ ,  $0,2\text{ N-Ba(OH)}_2$  a  $0,02\text{ N-Ba(OH)}_2$ . Ako indikátory sa použili fenoltaleín a krezolová červeň. Pri všetkých ďalších stanoveniach sa kondenzát titroval roztokom  $0,2\text{ N-NaOH}$  na krezolovú červeň.

Ako aktivátor sa použil  $\text{TiO}_2$  p. a., ktorý bol z hľadiska kritérií zvolených v prácach [6, 7] najúčinnější.

### Pracovný postup

Analyzované fluoridy sa pred použitím žihali 2 hodiny pri teplote  $600^\circ\text{C}$ .\*\* Kysličník

\* Pri spektrálnej analýze [5] sa stanovilo, že v sublimáte je ca  $99,5\%$   $\text{AlF}_3$ , čo zodpovedá obsahu ca  $67,5\%$   $\text{F}^-$ .

\*\* Pri tejto teplote mohlo dôjsť v nepatrnej miere k hydrolýze  $\text{AlF}_3$ , ktorý sa použil pri štúdiu vplyvu spôsobu uloženia vzorky, v dôsledku reakcie s kryštalovou vodou, čo však neovplyvňuje výsledky merania.

titaničitý sa vysušil pri 110 °C. Vzorka a aktivátor sa pred navažovaním rozotreli v achátovej miske. Návažok fluoridov bol pri väčšine stanovení 0,1 g, pomer návažkov fluoridu a aktivátora bol 1 : 5. Rozdielne návažky, resp. pomer návažkov pri sledovaní závislosti  $d$  a  $f$  sú uvedené v tab. 1—7. Analyzovaný fluorid a aktivátor sa navažovali s presnosťou  $\pm 0,0002$  g.

Fluorid a aktivátor sa po navážení dôkladne zhomogenizovali rozotieraním celkového návažku v achátovej miske a kvantitatívne sa presypali do platinovej lodičky. Výška vrstvy pri normálnom uložení v lodičke bola ca 3 mm. Pri sledovaní vplyvu spôsobu uloženia sa táto zmes prevrstvila kyslíčnikom titaničitým (0,2 g  $\text{TiO}_2$  — uloženie 2), resp. uložila sa na vrstvu aktivátora (0,2 g) a prevrstvila sa aktivátorom (0,2 g — uloženie 3). Lodička so vzorkou sa upevnila na dvojkapiláru s termočlánkom a vsunula sa do vyhriatej reakčnej trubice. Teplota pri stanovení bola 1000 °C. Súčasne s uzavretím pece začala reakčnou trubicou prúdiť vodná para. Prietok pary pri všetkých stanoveniach s výnimkou štúdia závislosti  $d$  bol 5 g  $\text{H}_2\text{O}/\text{min}$ .

Kondenzát sa zachytával a titroval rovnakým spôsobom ako v práci [7]. Titrácia sa považovala za skončenú, ak nedošlo k farebnej zmene predlohy počas 20 minút (táto doba nie je zahrnutá do hodnoty udávajúcej trvanie titrácie v jednotlivých tabuľkách).

Pri všetkých analýzach sa robilo desať paralelných stanovení, aby sa získalo dostatočné množstvo údajov pre výpočet priemerných hodnôt a aby sa mohla posúdiť reprodukovateľnosť nameraných výsledkov pri rôznych podmienkach. Výsledky merania sú zhrnuté v tab. 1—7. Hodnoty uvedené v stĺpci „Stanovený obsah F“ sú aritmetickým priemerom z desiatich stanovení. V stĺpci „Smerodajná odchýlka“ sú uvedené hodnoty smerodajných odchýlok, vypočítané podľa [3]. Hodnoty v stĺpci „Trvanie analýzy“ sú aritmetickým priemerom 10 časov. V stĺpci „Maximálna odchýlka“ je uvedená absolútna hodnota maximálnej odchýlky jednotlivého stanovenia od hodnoty uvedenej v stĺpci „Stanovený obsah F“.

## Diskusia

### a) Správnosť výsledkov analýzy

Vo fluoride sodnom, pripravenom z  $\text{NaF}$  p. a. dvojnásobnou rekryštalizáciou, možno predpokladať prítomnosť teoretického množstva fluóru, zodpovedajúceho stechiometrickému pomeru. Z hodnôt uvedených v tab. 1 je zrejmé,

Tabuľka 1  
Výsledky analýzy rekryštalovaného  $\text{NaF}$  p. a.

Teoretický obsah F (%)	Stanovený obsah F (%)	Smerodajná odchýlka (%)	Maximálna odchýlka (%)
45,23	45,21	0,04	0,09

že stanovený obsah fluóru je vo veľmi dobrom súlade s vypočítanou hodnotou, z čoho vyplýva, že pri zvolených podmienkach analýza zaručuje dosiahnutie

správnych výsledkov. Presnosť a reprodukovateľnosť výsledkov možno zhodnotiť na základe smerodajnej a maximálnej odchýlky. Vzhľadom na to, že NaF je jedným z najťažšie hydrolyzovateľných fluoridov [6, 12], možno predpokladať, že výsledky analýzy ďalších sledovaných fluoridov sú takisto správne.

### b) Optimálne podmienky pri titrácii kondenzátu

Z rozboru nameraných hodnôt uvedených v tab. 2 vyplýva, že kondenzát sa za predpokladu vhodne volených pracovných podmienok, pri ktorých sa

Tabuľka 2

Vplyv indikátora a koncentrácie lúhu na presnosť výsledkov pri analýze sublimovaného  $\text{AlF}_3$

Indikátor	Lúh	Normalita lúhu N	Stanovený obsah F (%)	Smerodajná odchýlka (%)	Maximálna odchýlka (%)
fenolftaleín	NaOH	0,2	67,54	0,06	0,11
		0,02	67,43	0,42	0,80
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,2	67,52	0,09	0,15
		0,02	66,95	0,38	0,93
krezolová červená	NaOH	0,2	67,52	0,04	0,10
		0,02	67,08	0,29	0,84
	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,2	67,49	0,08	0,16
		0,02	66,85	0,41	0,82

dosiahne úplná hydrolyza analyzovaných fluoridov, môže titrovať bežne používanými silnými zásadami. Pri použití roztoku 0,2 N hydroxydu sa dosiahnu dobre reprodukovateľné výsledky, ktorých presnosť plne zodpovedá požiadavkám analytickej praxe a je rovnaká alebo vyššia než v prácach [1, 3, 4, 8—10, 12]. Výsledky analýzy sublimovaného  $\text{AlF}_3$  pri titrácii kondenzátu 0,2 N roztokom hydroxydu sú v súlade s hodnotou stanovenou pri spektrálnej analýze [5].

Hodnoty namerané pri použití zriedených roztokov lúhov sú zaťažené podstatne väčšou chybou.

Z výsledkov tiež vyplýva, že pri titrácii sa môžu použiť obidva sledované indikátory.

### c) Spôsob uloženia vzorky

Aby sa určil vplyv tohto faktora, porovnávali sa množstvá fluóru stanovené pri rôznom spôsobe uloženia vzorky (tab. 3, 4). Analyzoval sa jednak kryolit,

Tabuľka 3

Vplyv spôsobu uloženia vzorky na presnosť výsledkov a na rýchlosť analýzy pri analýze technického kryolitu

Uloženie vzorky	Stanovený obsah F (%)	Smerodajná odchýlka (%)	Maximálna odchýlka (%)	Trvanie analýzy (min.)
1	53,73	0,04	0,10	38
2	53,69	0,06	0,14	36
3	53,71	0,05	0,12	39

Uloženie vzorky

- 1 — vzorka uložená bez ochrannej vrstvy aktivátora  
 2 — vzorka prevrstvená aktivátorom  
 3 — vzorka uložená na vrstve aktivátora a prevrstvená aktivátorom

Tabuľka 4

Vplyv spôsobu uloženia vzorky na presnosť výsledkov a na rýchlosť analýzy pri analýze technického  $AlF_3$

Uloženie vzorky	Stanovený obsah F (%)	Smerodajná odchýlka (%)	Maximálna odchýlka (%)	Trvanie analýzy (min.)
1	59,66	0,06	0,14	56
2	59,70	0,06	0,18	64
3	59,64	0,07	0,14	57

Označenie spôsobu uloženia vzorky je rovnaké ako v tab. 3.

ktorý patrí do skupiny ťažko hydrolyzovateľných fluoridov, jednak ľahko hydrolyzovateľný  $AlF_3$ , aby sa vylúčilo skreslenie výsledkov v dôsledku špecifických vlastností sledovaného fluoridu.

Z výsledkov uvedených v tabuľkách vyplýva záver, že nie je potrebné vzorku uložiť na vrstvu aktivátora, prípadne prevrstviť aktivátorom. Hodnoty stanovené pri priamom uložení vzorky do lodičky sú zatažené relatívne najmenšou chybou. Tento výsledok je v rozpore s prácou [10]. Z hodnôt uvedených v tabuľkách je zrejme, že spôsob uloženia prakticky nemá vplyv na trvanie analýzy.

#### d) Pomer návažku vzorky a aktivátora

Analyzovala sa séria vzoriek s rôznym pomerom návažkov vzorky a aktivátora (tab. 5). Zistilo sa, že ak je pomer návažkov menší než 1 : 5, stanovené množstvo fluóru nezodpovedá skutočnému obsahu v analyzovanom fluoride, ale je značne nižšie. Rozdiel medzi obidvoma hodnotami je tým väčší, čím re-

Tabuľka 5

Vplyv pomeru návažkov fluoridu a aktivátora na presnosť a reprodukovateľnosť výsledkov

Návažok $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ (g)	Návažok $\text{TiO}_2$ (g)	Pomer návažkov	Stanovený obsah F (%)	Smerodajná odchýlka (%)	Maximálna odchýlka (%)	Trvanie analýzy (min.)
0,05	0,5	1 : 10	53,74	0,08	0,18	29
0,1		2 : 10	53,73	0,04	0,10	38
0,15		3 : 10	53,28	0,16	0,47	40
0,2		4 : 10	52,7	0,4	1,1	38
0,25		5 : 10	52,5	0,7	1,7	37

latívne menšie je množstvo aktivátora. Výsledky dosiahnuté pri pomere 1 : 5 a vyššom možno považovať za správne a sú dobre reprodukovateľné.\* Relatívne väčšia chyba pri pomere 1 : 10 je pravdepodobne dôsledkom menšieho návažku analyzovaného kryolitu.

Z porovnania časov udávajúcich trvanie analýzy možno usúdiť, že tento pomer prakticky nemá vplyv na rýchlosť stanovenia.

#### e) Prietokové množstvo pary

Pri sledovaní vplyvu prietokového množstva pary na rýchlosť analýzy sa nepotvrdili údaje práce [4] o lineárnom charaktere tejto závislosti. Z nameračných časov uvedených v tab. 6 vyplýva, že zväčšovanie prietokového množ-

Tabuľka 6

Vplyv prietokového množstva pary na rýchlosť analýzy a na presnosť výsledkov

Prietok pary $\text{g H}_2\text{O}/\text{min.}$	Stanovený obsah F %	Smerodajná odchýlka %	Maximálna odchýlka %	Trvanie analýzy (min.)
1	52,64	0,86	1,41	73
3	53,66	0,11	0,21	39
5	53,76	0,04	0,10	38
8	53,74	0,04	0,09	35

stva nad hodnotu 3  $\text{g H}_2\text{O}/\text{min.}$  prakticky nemá vplyv na zväčšenie rýchlosti hydrolyzy, ktorá je pri danej teplote zrejme určovaná inými faktormi, napríklad rýchlosťou difúzie pary a reakčných spodín vrstvou hydrolyzovanej

\* Tento pomer je okrem kryolitu vhodný aj pre ostatné ťažko hydrolyzovateľné fluoridy (napríklad  $\text{NaF}$ ). Pri analýze ľahko hydrolyzovateľných fluoridov, ako sú  $\text{AlF}_3$  a  $\text{MgF}_2$ , nie je potrebné používať aktivátor [7].

vzorky. Možno predpokladať, že údaj v práci [4] platí pre oblasť malých prietokových množstiev (0—3 g H<sub>2</sub>O/min.). Výsledky analýzy pri týchto prietokoch, ako vyplýva z hodnôt v tab. 6, sú však zatažené značnou chybou. Je pravdepodobné, že aj pri prietoku pod 3 g H<sub>2</sub>O/min. by sa dali dosiahnuť správne výsledky, avšak vzhľadom na veľmi dlhú dobu, ktorá by bola potrebná na úplný priebeh hydrolýzy, je použitie malých prietokových množstiev nevhodné. Hodnoty namerané pri prietoku 3 g H<sub>2</sub>O/min. a vyšších sú v dobrom súlade so skutočnosťou. Relatívne najmenšia chyba je pri výsledkoch zodpovedajúcich prietoku 5 a 8 g H<sub>2</sub>O/min.

### f) Veľkosť návažku

Z údajov uvedených v tab. 7 vyplýva, že pri znižovaní návažku fluoridu presnosť analýzy klesá. Priemerné hodnoty stanovené pri menších návažkách

Tabuľka 7  
Vplyv veľkosti návažku fluoridu na presnosť a rýchlosť analýzy

Návažok Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (g)	Návažok TiO <sub>2</sub> (g)	Pomer návažkov	Stanovený obsah F (%)	Smerodajná odchýlka (%)	Maximálna odchýlka (%)	Trvanie analýzy (min.)
0,2	1,0	1	53,76	0,03	0,11	46
0,1	0,5		53,73	0,04	0,10	38
0,05	0,25		53,82	0,12	0,41	44
0,03	0,15		53,69	0,61	1,65	41
0,01	0,05		53,9	1,4	4,2	36

sú v pomerne dobrom súlade s výsledkami analýz pri návažkách 0,1 a 0,2 g fluoridu. Z hodnôt uvedených v stĺpcoch „Smerodajná odchýlka“ a „Maximálna odchýlka“ je však zrejmé, že s klesajúcim návažkom rastie rozptyl jednotlivých výsledkov, čo je rozhodujúce z hľadiska použitia tejto metódy v praxi. Pri malom počte paralelných analýz môžu byť výsledky zatažené značnou chybou. Je pravdepodobné, že hlavným zdrojom chýb je nepresnosť pri navažovaní vzorky.

Z nameraných hodnôt je zrejmé, že zmenšovanie návažku nemá vplyv na trvanie analýzy.

Z rozboru preštudovaných závislostí a výsledkov predchádzajúcich prác [6, 7] vyplývajú tieto závery:

1. Kyslíčnik titaničitý sa osvedčil ako účinný aktivátor pri pyrohydrolýze fluoridov, používaných pri výrobe hliníka (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, AlF<sub>3</sub>, NaF, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>).

2. Na dosiahnutie presných výsledkov je pri týchto fluoridoch potrebný návažok minimálne 0,1 g fluoridu.

3. Pomer návažku vzorky a aktivátora má byť ca 1 : 5.

4. Pri analýze všetkých sledovaných fluoridov bola teplota 1000 °C vhodná na dostatočne rýchly priebeh hydrolýzy a na dosiahnutie úplného rozkladu.

5. Pri reakčnej trubici o vnútornom priemere 18 mm je vhodný prietok pary ca 5 g H<sub>2</sub>O/min., čo pri teplote 1000 °C zodpovedá lineárnej rýchlosti ca 200 cm/sek.

6. Zmes analyzovaného fluoridu a aktivátora nemusí byť prevrstvená alebo podvrstvená aktivátorom.

7. Na titráciu kondenzátu sa môže použiť dostatočne koncentrovaný roztok NaOH; ako indikátor je vhodný fenolftaleín alebo krezolová červen.

Pri dodržaní týchto zásad sa môže pracovať s presnosťou  $\pm 0,1$  % návažku, čo po prepočítaní na fluór zodpovedá ca 0,2 % F.

*Ďakujeme prof. inž. S. Stankovianskemu z Katedry analytickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK za cenné pripomienky a N. Sedláčkovej za vzornú spoluprácu pri experimentálnej časti práce.*

### Súhrn

V práci sa overil vplyv rozličných faktorov, ktoré môžu ovplyvniť presnosť a rýchlosť analýzy fluoridov, používaných pri výrobe hliníka, pyrohydrolytickou metódou. Sledoval sa vplyv podmienok pri titrácii kondenzátu, spôsob uloženia vzorky a aktivátora, pomeru návažku vzorky a aktivátora, prietokového množstva vodnej pary a veľkosti návažku. Ako aktivátor sa použil TiO<sub>2</sub>.

Potvrdilo sa, že na titráciu sa môže použiť 0,2 N-NaOH. Ako indikátor je vhodný fenolftaleín alebo krezolová červen. Zistilo sa, že nie je potrebné, aby vzorka bola podvrstvená, prípadne prevrstvená aktivátorom. Návažok fluoridu nemá byť menší než 0,1 g, pomer návažku aktivátora a vzorky menší než 5 : 1. Pri použitej aparatúre nie je účelné zvyšovať prietok vodnej pary nad 5 g H<sub>2</sub>O/min. (ca 200 cm/sek.). Pri dodržaní týchto podmienok sú výsledky analýzy zafaržené chybou maximálne  $\pm 0,1$  % návažku (alebo ca 0,2 % F).

### К ПИРОГИДРОЛИТИЧЕСКОМУ МЕТОДУ АНАЛИЗА ФТОРИДОВ (III) ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ПИРОГИДРОЛИЗА

К. МАТИШОВСКИ, Ц. КУБИНК

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе

В работе проверена роль различных факторов, которые могут оказать влияние на точность и скорость анализа фторидов, применяемых при производстве алюминия, пирогидролитическим методом. Изучались влияние условий при титрации конденсата, способ укладки образца и активатора, соотношение навески образца и актива-



тора, проточное количество водяного пара и величины навески. В качестве активатора применился  $\text{TiO}_2$ .

Показано, что для титрации можно применить 0,2 N-NaOH; в качестве индикатора фенолфталеин или крезоловый красный.

Определилось, что нет необходимости, чтобы образец находился под слоем или над слоем активатора. Навеска фторида должна быть не меньше 0,1 г, соотношение навески активатора и образца не меньше 5 : 1. При примененном аппарате не целесообразно повышать проточность водяного пара выше 5 г  $\text{H}_2\text{O}/\text{мин.}$  (приблизительно 200 см/сек.). При соблюдении указанных условий ошибка анализа не превышает  $\pm 0,1 \%$  от навески (или 0,2 % F).

Поступило в редакцию 3. 4. 1962 г.

## BEITRAG ZUR PYROHYDROLYTISCHEN METHODE DER ANALYSE VON FLUORIDEN (III) OPTIMALE BEDINGUNGEN DER PYROHYDROLYSE

K. MATIAŠOVSKÝ, C. KUBÍK

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

In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss von verschiedenen Faktoren nachgewiesen, welche die Genauigkeit und Geschwindigkeit der Analyse der bei der Aluminiumerzeugung benutzten Fluoride nach der pyrohydrolytischen Methode beeinflussen können. Es wurde der Einfluss der Bedingungen bei der Titration des Kondensats, der Art des Einlegens der Probe und des Aktivators, des Verhältnisses der Einwaage der Probe und des Aktivators, der Zufussmenge von Wasserdampf, und der Grösse der Einwaage untersucht. Als Aktivator wurde  $\text{TiO}_2$  verwendet.

Es wurde bestätigt, dass man für die Titration 0,2 N-NaOH, und als Indikator entweder Phenolphthalein oder Kresolrot verwenden kann.

Es wurde festgestellt, dass es nicht erforderlich ist, die Probe mit dem Aktivator zu unterschichten oder zu überschichten. Die Einwaage des Fluorids soll nicht geringer sein als 0,1 g, das Verhältnis der Einwaage des Aktivators und der Probe soll nicht kleiner sein als 5 : 1. Bei der verwendeten Apparatur erscheint es nicht zweckmässig, den Wasserdampfzufuss auf über 5 g  $\text{H}_2\text{O}/\text{min}$  (d. i. ca. 200 cm/sec) zu erhöhen. Bei Einhaltung dieser Bedingungen sind die Analysenergebnisse mit einem Fehler von maximal  $\pm 0,1 \%$  der Einwaage (oder ca. 0,2 % F) behaftet.

In die Redaktion eingelangt den 3. 4. 1962

### LITERATÚRA

1. Banks Ch. V., Burke K. E., O'Laughlin J. W., *Anal. Chim. Acta* 19, 239 (1958). —
2. Eckschlager K., *Chyby chemických rozborů*, Praha 1961. —
3. Gamble L. W., Price W. E., Jones W. H., *Anal. Chem.* 32, 189 (1960). —
4. Kubec Z., Švrdlík M., *Chem. listy* 52, 2018 (1958). —
5. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* 14, 487 (1960). —
6. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* 16, 128 (1962). —
7. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* 16, 741 (1962). —
8. Powell

R. H., Menis O., Anal. Chem. 30, 1546 (1958). — 9. Řezáč Z., Kubeč Z., Chem. průmysl 6, 195 (1956). — 10. Silverman H. P., Bowen F. J., Anal. Chem. 31, 1960 (1959). — 11. Tomiček O., *Chemické indikátory*, Praha 1946, 55. — 12. Warf J. C., Cline W. D., Tevebaugh R. D., Anal. Chem. 26, 342 (1954).

Do redakcie došlo 3. 4. 1962

*Adresa autorov:*

*Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., inž. Ctirad Kubík, Bratislava, Dúbravská cesta,  
Ústav anorganickej chémie SAV*