

Základy výroby kovů

Označování čistoty kovů, vliv nečistot na jejich vlastnosti

Příprava velmi čistých kovů, rafinace kovů

Sorpční rafinační procesy

Extrakční rafinační procesy

Vypařování, kondenzace, transportní reakce

Rozdělovací rovnováha, zonální čištění

Průmyslová výroba základních kovů

Označování čistoty kovů, vliv nečistot na jejich chování

- čistota, vlastnosti a význam čistých látek
- vliv nečistot na vlastnosti látek

Požadavek čistých kovů pro nové perspektivní oblasti vědy a techniky:

- polovodičová technika
- mikroelektronika
- optoelektronika
- technika supravodivých materiálů
- vakuová technika
- jaderná metalurgie
- kosmická metalurgie a technika

Uplatnění kovů, jejich speciálních slitin a sloučenin o vysoké chemické čistotě s definovanými fyzikálními a strukturními parametry a specifickými užitnými vlastnostmi (čistota 6N a výše).

Čistá látka – fyzikálně a chemicky stejnorodá látka nebo chemická sloučenina sestávající z jednoho stanoveného typu atomů nebo iontů či molekul mající pouze vlastní komplex konstantních vlastností.

Absolutně čistá látka – existence čistě teoretická, lze připravit látky, které se ve větší či menší míře přibližují tomuto pojmu. Čím větší přiblížení, tím větší projev singulárních vlastností látky, ale tím také větší potíže s odstraněním již stopových nečistot konečným počtem operací a problémy s udržení dosažené čistoty.

Způsoby označování čistoty – devítková soustava *podle van Arkela*

označení	čistota (%)	obsah nečistot (%)	
1 N	90 - 99	10 - 1	
2 N	99	1	
3 N	99,9	0,1	1000 ppm
4 N	99,99	0,01	100 ppm
5 N	99,999	0,001	10 ppm
6 N	99,9999	0,0001	<u>1 ppm</u>
7 N	99,99999	0,00001	100 ppb
8 N	99,999999	0,000001	10 ppb
9 N	99,9999999	0,0000001	<u>1 ppb</u>
10 N	99,99999999	0,00000001	100 ppt
11 N	99,999999999	0,000000001	10 ppt
12 N	99,9999999999	0,0000000001	<u>1 ppt</u>

ppm = parts per milion (1 ppm = 10^{-4} % příměsi)

ppb a ppt - analogicky

Další možnosti značení nečistot:

polovodičová technika

počet nečistot / cm^3

Pozn.: pro mikroelektroniku dnes povoleno 8N

Pojem čistota – hlediska:

- Účelová* - z hlediska přítomnosti příměsí nevhodných či vhodných pro dosažení požadované vlastnosti
- Polovodičová* - nutnost minimálního obsahu příměsí kovů 1., 2., 3., 5. a 6. skupiny, nevadí prvky 4. Skupiny (Ge apod.)
- Nukleární* - nutnost eliminace prvků nevhodných pro jadernou aplikaci (Hf apod.)
- Izotopická* - stupeň obohacení nebo oddělování izotopů jednoho druhu (př. U při zpracování jad. paliv)
- Strukturní* - u monokrystalů apod.
- Další* - bezdislokační, dezorientace subzrn apod.

Nečistoty

ovlivňují:

fyzikální konstanty

- hustota

- teplota tání (varu)

apod.

vlastnosti

- elektrická vodivost

- korozní odolnost

- účinný průřez (jaderný)

apod.

<i>Př.:</i> Al – (99,2- 99,5 % čistoty)	T.t. = 657 – 658 °C
(99,5 % čistoty)	T.t. = 658,7 °C
(99,97 % čistoty)	T.t. = 659,8 °C
(99,996 % čistoty)	T.t. = 660,24 °C
nejnověji – superčistý	T.t. = 660,452 °C

Podobně rekrystalizační teplota

- (99,99 % čistoty) T = 100 °C
- (99,996 % čistoty) T = cca 25 °C
- (99,999 % čistoty) T = -50 °C

(po deformaci v kapalném N₂)

- Jaderná energetika:**
- palivo (uran)
 - povlakové materiály
 - stínící materiály
 - konstrukční materiály reaktorů

!! Tyto materiály nesmí nebo naopak musí pohlcovat neutrony !!

Posouzení dle účinného průřezu pro absorpci tepelných neutronů

$$\sigma_a \text{ (m}^{-2}\text{) a izotopického zastoupení (izotopická čistota) =}$$
$$= \text{(nukleární čistota)}$$

Př. Plášť článků ze zirkonia, ale! $\sigma_a^{\text{Zr}} : \sigma_a^{\text{Hf}} = 1:600$

⇒ i stopové množství Hf ztěžuje použití Zr v jaderné technice
(navíc Zr obsahuje v přírodním stavu 2 – 3 % Hf)

Dále např. Co má poměrně velký absorpční koeficient

⇒ problém v konstrukčních materiálech reaktorů
(tvorba radioaktivního $^{60}_{27}\text{Co}$ s poločasem rozpadu 5,2 r.)

⇒ pohlcování neutronů a radioaktivita.

Problém poměrně vysokého zastoupení Co v přírodním Ni.

!! Je nezbytné co nejvíce odstranit rušivé prvky z materiálů !!

Kosmická technika: slitiny Ti

!! Nutnost odstranění příměsových prvků, především intersticiálních (O, N, H, C) !!

Dále např. **mikroelektronika, polovodičové materiály**

Příprava velmi čistých kovů, rafinace

- obecná charakteristika
- základní metody výroby čistých kovů
- klasifikace rafinačních pochodů
- zásady při procesech výroby čistých kovů

Pro speciální účely – potřeba hlubokého čištění od příměsí(i)

Nutnost: kombinace způsobů založených na rozdílných fyzikálních, chemických a fyzikálně chemických vlastnostech látek

Problém: někdy vlastnosti velice podobné a proto hledání ještě speciálnějších postupů (př. vyhořelé jaderné palivo)

Metody, které se v současné technice přípravy vysoce čistých látek používají, jsou různorodé a často jsou založeny na jemném rozdílu fyzikálně chemických vlastností a chování jak vlastních prvků, tak i jejich sloučenin. Pro oddělování příměsí a nečistot z kovů a polovodičů se využívá jak hydrometalurgických, tak pyrometalurgických a elektrometalurgických způsobů a metod založených na:

- rozdílné rozpustnosti samotných prvků nebo jejich sloučenin (kapalinová extrakce, krystalizace z roztoků, směrová a zonální krystalizace z tavenin, selektivní srážení, rozpouštění plynů v kovech)
- rozdílné těkavosti prvků a jejich sloučenin (destilace, sublimace, rektifikace, jodidová rafinace, vakuová rafinace)
- rozdílu ionizačních potenciálů (destilace ve formě subsloučenin)
- elektrochemických rozdělovacích potenciálech (elektrolýza, elektrolytická rafinace, amalgamační elektrolýza)
- sorpčních charakteristikách (adsorpce, iontová výměna, chromatografie)
- rozdílnosti oxidačních a redukčních potenciálů (selektivní oxidace a redukce)
- rychlosti difuze (dělení izotopů na kaskádách)
- elektromagnetických vlastnostech (separace v magnetickém poli)

Přitom ve všech případech vzniká vždy koncentrační gradient příměsí v přilehlých fázích:

- při extrakci - ve dvou kapalných fázích
- při krystalizaci - rozdíl ve složení kapalně a tuhé fáze na rozhraní krystal-tavenina
- při destilaci - rozdíl ve složení kapalně a plynné fáze.

1. Odpařování a kondenzace

Oddělování lehce odpařitelných složek a nečistot

Vypařování
Destilace
Sublimace

Oddělování vypařitelné hlavní složky

Frakční destilace
příp. kondenzace

Dělení směsí redestilací

Rektifikace
Transportní reakce

2. Rozdělování mezi dvěma fázemi

Rozdělování mezi pevnou a tekutou fází hlavní složky

Zonální tavení
Směrová krystalizace
Vymražování

Rozdělování mezi dvěma rozpustidly

Extrakce kapalina - kapalina

3. Rozdělování na základě rozdílné rozpustnosti

Frakcionovaná krystalizace

4. Výměnné reakce

Iontová výměna
Chromatografie

5. Chemické reakce

Oddělování neušlechtilých složek oxidací

Parciální chlorační rafinace

Redukce plynnými prostředky

Redukce vodíkem, CO, CH₄ aj.
Dezoxidace

Elektrochemická redukce

Elektrolýza vodných roztoků
Amalgamační elektrolýza
Elektrolýza solných tavenin

Redukce pomocí kovů

Metalotermie

Termická disociace

Rozklad jodidů

Členění podle fyzikálně chemických vlastností

1. SORPCE

- adsorpce
- iontová výměna
- chromatografie

2. EXTRAKCE

- kapalinová extrakce

3. KRYSTALIZACE

- krystalizace z roztoků
- krystalizace z tavenin
- směrová krystalizace ^x
- zonální tavení ^x
- vymražování

4. VYPAŘOVÁNÍ A KONDENZACE

- sublimace
- destilace
- rektifikace ^x
- destilace pomocí transportních chemických reakcí ^x

5. ELEKTROLÝZA

- elektrolytické srážení s předběžným čištěním elektrolytu ^x
- elektrolytická rafinace ^x
- amalgamační elektrolýza ^x
- elektropřenos ^x

6. DIFUZE

- difuze
- termodifuze
- vysokonapěťová dialýza ^x

7. SELEKTIVNÍ SRÁŽENÍ, OXIDACE A REDUKCE

- selektivní srážení
- selektivní oxidace a redukce

8. ODSTRAŇOVÁNÍ PLYNŮ

- vakuová extrakce
- elektronové tavení ^x

Pozn.: Procesy označené ^x se používají při vyšším stupni rafinace.

K získání čistých kovů a polovodičových materiálů se provádí obvykle čištění ve dvou stadiích:

- 1/ hluboké čištění chemických mezisloučenin, z nichž získáme čisté kovy a polovodiče
- 2/ doplňující rafinace takto získaných kovů a látek

První stadium čištění látek využívá převážně postupy hydrometalurgické, elektrometalurgické a destilační:

- 1/ absorpce a iontová výměna
- 2/ extrakce organickými rozpouštědly, kapalinová extrakce
- 3/ reextrakce
- 4/ několikanásobné vysrážení prvků ve formě těžkorozpustných sloučenin
- 5/ vysrážení příměsí z roztoků
- 6/ několikanásobná překrystalizace z roztoků.
- 7/ elektrolytická rafinace ve vodných či organických elektrolytech
- 8/ rektifikace.

Produktem 1. stadia čištění bývají chemické sloučeniny, katodické kovy, práškové kovy a destilované látky s technickou čistotou do 3 N.

Druhé stadium čištění je většinou prováděno kombinací pyrometalurgických a elektro-metalurgických postupů:

- 1/ elektrolytická rafinace vodných či organických elektrolytů nebo solných tavenin
- 2/ destilace a rektifikace
- 3/ destilace přes subsloučeniny a jejich následující redukce
- 4/ termická disociace nestálých sloučenin
- 5/ směrová krystalizace
- 6/ zonální tavení
- 7/ elektronové tavení ve vysokém vakuu pro oddělování těkavých příměsí a plynů
plazmové tavení, iontové tavení v inertních či reakčně inertních atmosférách aj.

1. Jednotlivé stupně rafinačních procesů je nutno volit tak

- a) aby bylo možno neustále během procesů rozlišovat chemické, fyzikálně chemické a fyzikální vlastnosti rafinovaných látek,
- b) aby jednotlivých základních operací, které vedou k požadované čistotě látek, bylo při jejich účelové kombinaci co nejméně.

2. Procesy musí být technicky realizovatelné

- a) pokud nejsou k dispozici odolné konstrukční materiály je nutno nalézt taková řešení, která vylučují kontakt mezi stěnou aparatury a rafinovaným kovem při vysokých teplotách,
- b) je třeba zabránit vnikání nečistot (kontaminaci) z okolního prostředí a z atmosféry.

3. Čištění se musí dít co nejdéle na chemické cestě

- a) dát přednost procesům s nízkou spotřebou chemikálií,
- b) výroba chemikálií o vysoké čistotě musí být možná,
- c) zabezpečit jímání odpadů.

4. Rafinace látky od nejrušivějších nečistot musí začít co nejdříve, ovšem ne tak brzy, aby jednou dosažená čistota nebyla udržitelná.

5. Procesy výroby musí být výkonné, hospodárné a bezpečné.

6. Snaha o kontinuální pracovní postup s možným trvalým provozem.

Tab. Informativní čistoty kovů dosahované vybranými rafinačními metodami

Metoda	Kov	Sumární obsah nečistot (ppm)	Metoda	Kov	Sumární obsah nečistot (ppm)
Oxidace s přísadami	Mg	10	Rozklad jodidů	Zr	100
	Mn	10		Hf	150
	Pt	30		Cr	200
	Au	20-30		Th	100
Frakční destilace	Cd	10	Elektrolýza	Al	30
	Mg	5		Cu	10
	Zn	10		Fe	100
	Ca	10	Zonální tavení	Ga	0,1
	K	10-30		Si	0,01
	Li	10		Ge	0,01
	Na	10		Cu	10
			Vakuové tavení	Fe	10
				Ni	10

Sorpční rafinační procesy

- význam sorpce pro dělení látek
- adsorpce
- iontová výměna, měniče iontů
- chromatografie

Sorpce = proces, při kterém dochází k pohlcování plynů, par nebo rozpuštěných látek sorbující látkou (sorbentem) na fázovém rozhraní (kapalné a plynné, pevné a plynné nebo pevné a kapalné)

Zahrnuje: **adsorpci** = vznik vazby na povrchu fáze nebo v mezifázi
absorpci = pohlcování látky celým objemem sorbentu

Použití: dělení kovů vzácných zemin – iontová výměna, dělení Zr a Hf, získávání U apod.

Rovnováhy v mezifázových oblastech

Adsorpce = jeden z nejčastějších jevů na rozhraní fází.

Adsorpce = zvýšení koncentrace složky v tenké vrstvě na mezifázi ve srovnání se stejně tlustou vrstvou uvnitř dané fáze.

Negativní adsorpce = snížení koncentrace jedné ze složek v mezifázi.

Př: adsorpce plynů na aktivní uhlí.

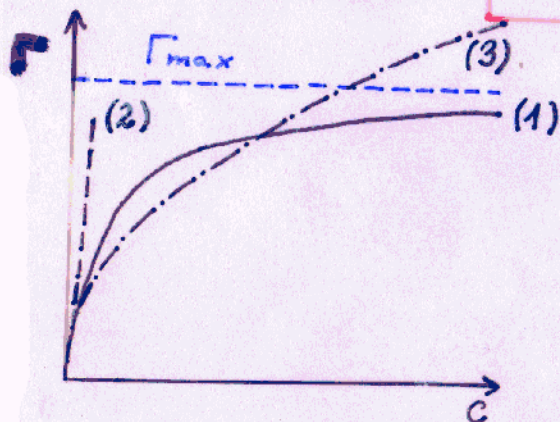
adsorbát
(= adsorbující
se látka)

adsorbent (= látka, na jejíž povrchu
dochází k adsorpci)

Mezi množstvím adsorbované látky na jednotkovém povrchu adsorbentu a koncentrací této látky v roztoku se ustálí rovnovážný stav = adsorpční rovnováha. Závislost na adsorbovaného množství látky na její koncentraci v roztoku (nebo plynu) při dané teplotě charakterizují adsorpční izotermy.

Langmuirova izoterma:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot bc}{1 + bc} \quad (1)$$



Γ ... naadsorbované množství látky na jednotkový povrch (tzv. povrchový nadbytek)

Γ_{\max} ... maximální možné naadsorbované množství látky na jednotkový povrch

c ... koncentrace (tlak) adsorbátu v roztoku

b ... adsorpční koeficient

Je-li nízká koncentrace (tlak), je $b \cdot c \rightarrow 0 \Rightarrow$ (adsorbované l.)

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot b \cdot c \quad \text{Henryho izoterma} \quad (2)$$

Freundlichova izoterma:

$$\frac{m}{g} = k \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

$\frac{m}{g}$... počet molů látky adsorbované na hmotnostní jednotku adsorbentu

c ... koncentrace adsorbované látky

k, n ... experimentální konstanty

Adsorpce { fyzikální - van der Waalovy (a podobné) interakce, může vznikat polymolekulární vrstva při org. látky \rightarrow akt. uhlí ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$) ap.
chemická (= chemisorpce) - chemické vazby mezi adsorbátem a adsorbentem, monomolekulární vrstva.

! adsorpční teplo jako tep. efekt

př.: $\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe, Al, Zn, Cu}$ nebo $\text{N}_2 \rightarrow \text{Pt, Pd, Ni}$ atd.

Iontová výměna = vratná výměna iontů mezi vnější kapalnou fází a tuhous iontovou fází

! Metoda vhodná pro látky , které jsou alespoň částečně ionizovány !

Měníče iontů (ionexy) = makromolekulární sesítené, zbobtnatělé látky vhodného zrnění, obsahující iontové skupiny na kostře polymeru schopné výměny protiontů

Podle původu: přirozené, upravené přirozené, uměle připravené

Podle povahy a vlastností funkčních skupin můžeme ionexy rozdělit na:

- měníče kationtů - katexy, obsahující kyselé funkční skupiny
- měníče aniontů - anexy, obsahující zásadité funkční skupiny
- měníče amfoterní - smíšené, obsahující oba druhy funkčních skupin na téže makromolekulární kostře
- redoxní pryskyřice - redoxní měniče - na běžných měničích iontů jsou zachyceny ionty schopné oxidace a redukce, redoxity - pryskyřice obsahující skupinu schopnou redukce a oxidace vázanou přímo na polymerní kostře pryskyřice

selektivní ionexy - obsahující aktivní skupiny schopné reagovat jen s malou skupinou iontů, v ideálním případě pouze s jedním druhem

Podle vnější formy:

zrnité - částice kulové, perličkové nebo tvarově nepravidelná síť, velikost částic od jednotek mm do 10^{-2} nebo 10^{-3} mm

nezrnité - ionexy ve tvaru membrán, filtrů, papíru, vláken, pěny, desek, tkanin apod.

Tab. Komerční měniče iontů

Původ	Typ skeletu	Aktivní skupina	Příklad, obchodní název
přirozené	An	K	zeolity, glaukonity
		A	dolomity, apatity
	Org	K	uhlí, huminové kyseliny
		A	bílkoviny
upravené	An	K	stabilizovaný zelený písek
přirozené	Org	K	sulfonované uhlí
uměle připravené pryskyřice	An	K	permutity-umělé hlinitosilikáty
		A	hydroxidy těžkých kovů
		K	katexy-Wofatit, Amberlite, Dowex, Dualite, Ostion, Zeolit
		A	anexy-Wofatit, Amberlite, Dowex, Varion, Ostion
	R	pryskyřice schopné oxidace i redukce	

An - anorganické, Org - organické, K - katexy, A - anexy, R - redoxní

Nejdůležitější výměnné aktivní skupiny u organických ionexů jsou:

měníče kationtů:

aktivní skupina - sulfonová (-SO₃H), karboxylová (-COOH), fosfonová (-PO(OH)₂)
hydroxylová (-OH), arsonová (-AsO(OH)₂)

měníče aniontů:

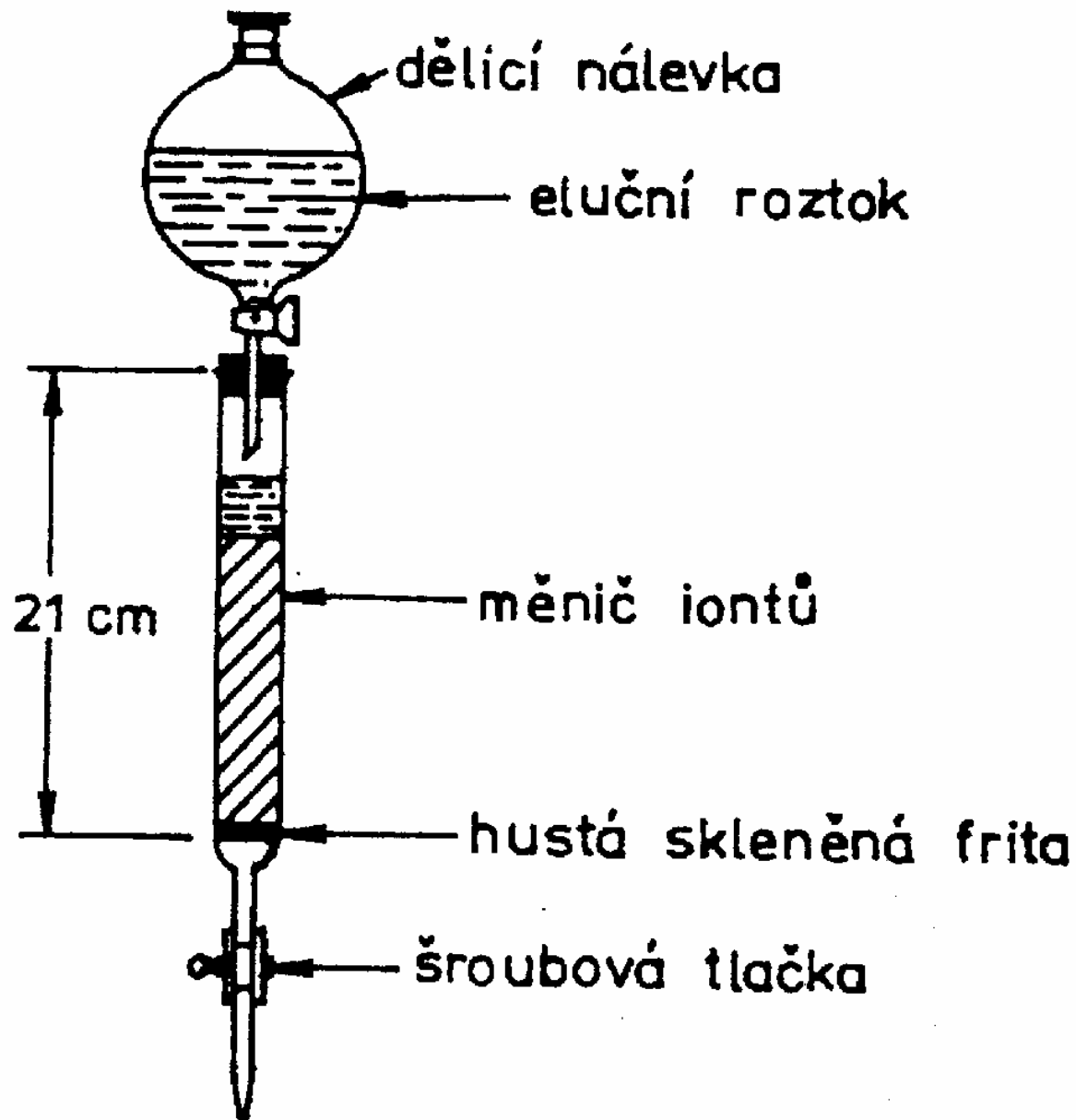
aktivní skupina primární aminová (-NH₂), sekundární aminová (-NH); (-N⁺/CH₃)₃ ,

měníče amfoterní:

skupina (-N/CH₂A-COOH)₂, (HO₃S - matrice -N⁺/CH₃)₃)

Reakce





Obr. Proces iontové výměny, typická laboratorní ionexová kolona

Dynamický způsob = sorpce v koloně, promytí (vymytí roztoku),
desorpce (eluce) – často selektivní

Fyzikálně – chemické charakteristiky ionexů

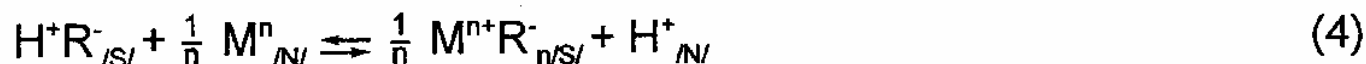
Výměnná kapacita = míra obsahu protiontů nebo schopnosti
zadržovat protionty v jednotce objemu nebo
hmotnosti

Botnavost = rozpínání materiálu až do vyrovnání napětí s
osmotickým tlakem \Rightarrow připraveno k použití

Kyselost a zásaditost = míra kyselosti a zásaditosti funkčních skupin

Chemická stálost = vůči oxidačním a tepelným vlivům a vlivům
agresivních roztoků

Selektivita - každý měnič iontů vykazuje obvykle jistý stupeň přednostní sorpce pro určitý druh iontů. Selektivitu můžeme definovat jako rozlišovací schopnost vázat různé ionty rozdílnou silou. Na selektivitu ionexu má vliv struktura pryskyřice a koncentrace jednomocných iontů a mocenství druhého iontu. Při vsádkové operaci, zahrnující výměnu protiiontů pryskyřice ve vodíkové formě iontů M s nábojem n z roztoku elektrolytu, probíhá tato reakce



kde R značí záporně nabitě výměnné skupiny v pryskyřičné síti, argument /N/ označuje roztok, /S/ - pevná fáze. Rovnováha se ustavuje tehdy, když v pryskyřičné fázi už nedochází k dalším statistickým změnám v poměru $\frac{M^{n+}}{H^+}$. V rovnováze jsou koncentrace iontů v roztoku i v ionexu určeny selektivním koeficientem $K_H^{M/n}$ označovaným též jako koncentrační výměnná konstanta.

$$K_H^{M/n} = \frac{[M^{n+}]_{/R/}[H^+]}{[H^+]_{/R/}[M^{n+}]} \quad (5)$$

kde /R/ označuje pryskyřičnou fázi. Selektivní koeficient vyjadřuje selektivitu pro ionty M^{n+} vůči vodíkovým iontům z roztoku obsahujícího ekvivalentní koncentrace obou těchto iontů. Jako příklad uvádíme selektivitu některých iontů na ionexu typu Dowex:

$K_H^{M/n}$ pro jednomocné ionty : Li < H < Na < NH₄ < K < Rb < Cs < Ag
 pro dvojmocné ionty : Mg < Zn < Co < Cu < Cd < Ni < Mn < Ca < Sr < Pb < Ba
 pro trojmocné ionty : Cr < Ce = La

Podle této řady klesá sorbovatelnost iontů daným ionexem.

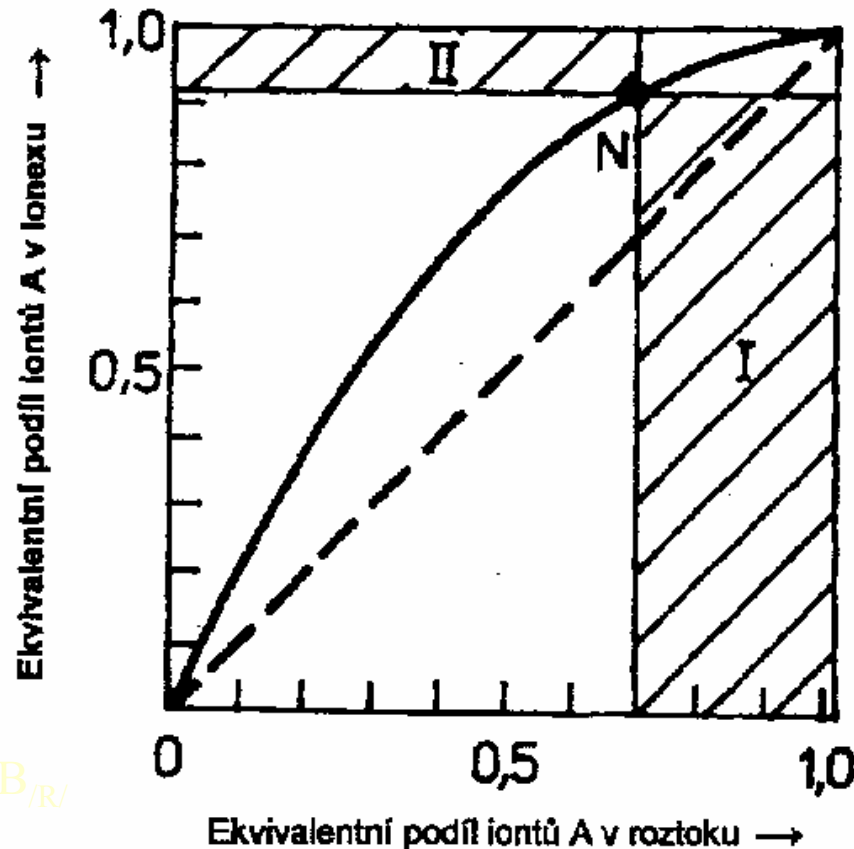
Grafickým zobrazením iontové výměny je výměnná izoterma

Rozdělovací koeficient
iontové výměny K_I

$$K_I = \frac{C_{M/R/}}{C_{M/N/}}$$

$C_{M/R/}$ množství iontů na pryskyřici (g)

$C_{M/N/}$ množství iontů v roztoku (ml)



Dělicí faktor pro zvolený stav je dán poměrem ploch I/II, které se stýkají v daném bodě izotermy



Obr. Izoterma iontové výměny

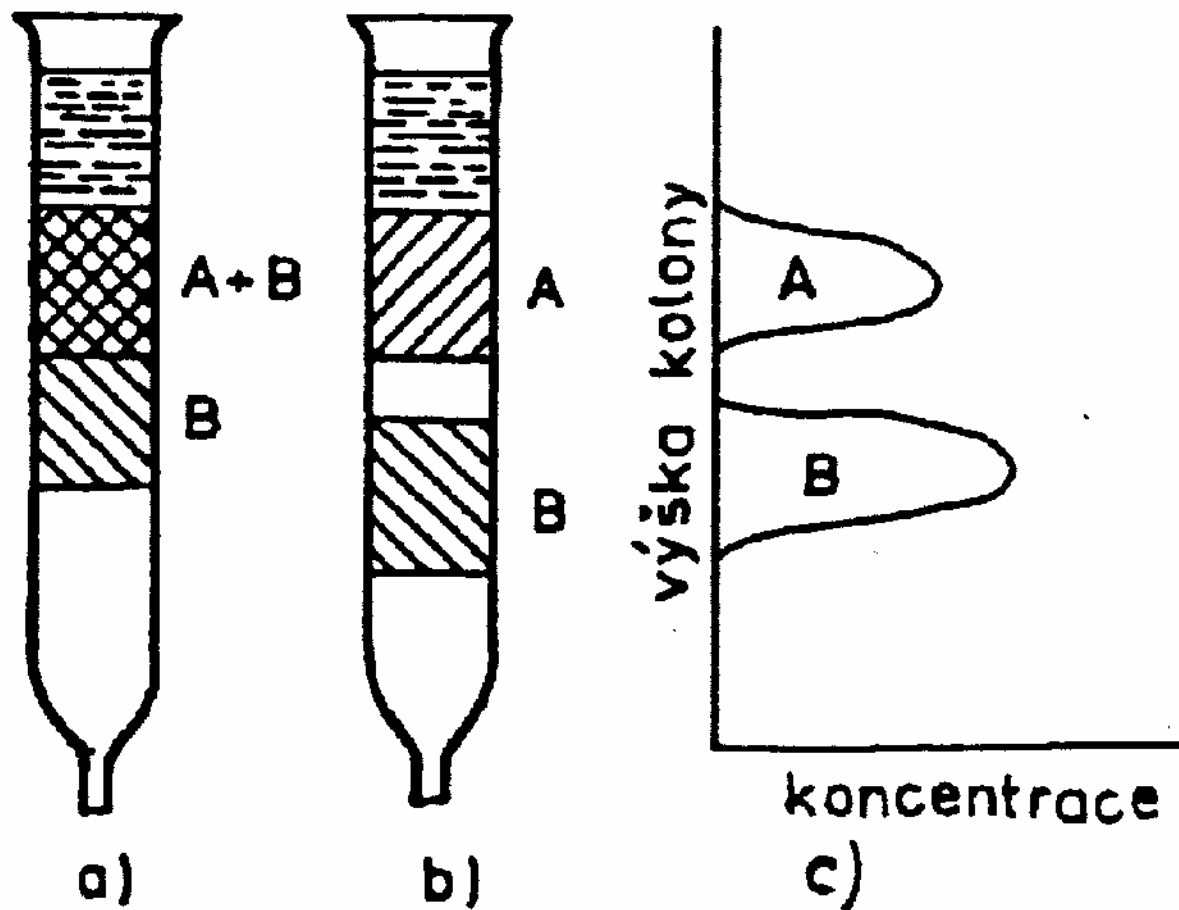
Efektivnost iontové výměny = stupeň očištění roztoku a rychlost procesu
f (vlast. ionexu, nasycení protionty, kapacity apod.)

Chromatografie = dnes i pro hluboké čištění látek v metalurgii

Principy: dobře známé, stacionární a mobilní fáze
rychlost průchodu látky závislá na rozdělovacím
koeficientu (zadržení látky na sorbentu)

Povaha stacionární fáze - adsorpční (adsorpční chromatografie)
- měniče iontů (iontově výměnná –//–)
- gel s mikropóry (gelová –//–)
- tenký kapalný film (rozdělovací –//–)

Dle mobilní fáze - plynová chromatografie
- kapalinová chromatografie



Obr. Princip chromatografie

a) výchozí stav

b) rozdělení složek po procesu chromatografie

c) výsledný chromatogram

Adsorpční chromatografie: *stac. fáze* – silikagel, Al_2O_3 , aktivní uhlí apod.

Př. Na oxidu hlinitém dělení kationtů dle řady:
 As^{3+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+}), Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ ,
 Zn^{2+} , (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+}), Ti^{2+} , Mn^{2+}
– ionty v závorce nelze téměř rozdělit
není závislost na druhu aniontů

Iontově-výměnná chromatografie: účinná pro dělení prvků s blízkými vlastnostmi (lanthanoidy apod.)

Plynová chromatografie: účinná pro lehce těkavé látky (halogenidy kovů apod.)

Extrakční rafinační procesy

- fyzikálně chemická podstata metody, její význam
- vzájemná rozpustnost dvou kapalin
- rozdělovací zákony
- Izotermická rovnováha v ternárním (I) systému
- Princip extrakce z roztoků v ternárním systému
- Způsoby provádění extrakce
- Extrakční soustavy
- Aplikace extrakce v metalurgii čistých látek

Extrakce = proces selektivního loužení látky do tekuté fáze

Rozpouštědlo: tekuté

Extrahovaná směs: plynná (absorpce)
kapalná (kapalinová extrakce)
pevná (vyluhování)

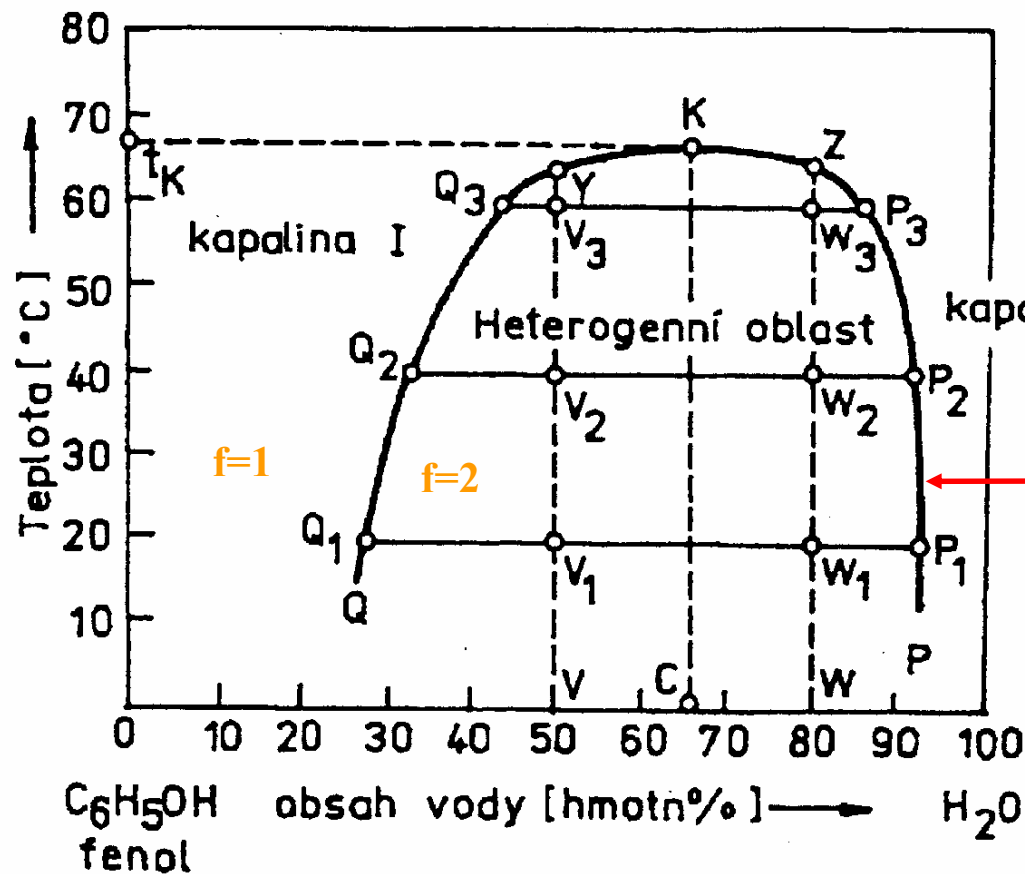
Kapalinová extrakce = proces loužení rozpuštěné látky z jednoho tekutého rozpouštědla druhým, které je s ním nemísitelné

výchozí kapalina: většinou vodný roztok

extrahent: většinou organická fáze (čistá nebo s reagentem)

Systemy:

prakticky žádná rozpustnost (voda-petrolej (rtuť))
omezená rozpustnost (voda-anilín (fenol))
úplná rozpustnost (voda-alkohol)



K=kritická teplota

křivka rozpustnosti
(binodální)

Obr. Diagram teplota - složení systému fenol-voda

Problém: hledisko rozpustnosti extrahované látky v obou rozpouštědlech – podobné v podobném (polární ↔ nepolární)

Snaha: extrahovaná látka by měla obsahovat jak polární tak nepolární skupinu (organokovy)

př. acetát mědi – dobrá rozpustnost ve vodě, malá v organice
sůl mědi s kys. oleovou – již lepší rozpustnost v organice
sůl mědi s kys. valerianovou – ještě lepší rozpustnost v organice
soli vyšších kyselin - až do úplné rozpustnosti v organice

Zavedeme-li do systému dvou nemísitelných vrstev (složek, fází) malé množství třetí složky rozpustné v obou vrstvách, pak se po ustavení rovnováhy vytvoří koncentrace této složky v obou vrstvách – poměrové zastoupení dáno **rozdělovacími zákony**

Rozdělovací konstanta K_D pro dvojici ideálních roztoků při extrakci je dána poměrem molárních zlomků rozpuštěné látky v organické x_{ip} a vodné fázi x_{iv} :

$$K_D = \frac{x_{ip}}{x_{iv}} \quad (8)$$

Rozdělovací konstanta je nezávislá na celkové skutečné koncentraci složky v jednotlivých fázích, pokud se jedna nebo obě fáze touto složkou nenasytí. Rozděluje-li se přes fázové rozhraní více než jedna složka (při jejich nízkých koncentracích), platí podle Nernstova zákona nezávislého rozdělování, že každá složka se bude rozdělovat nezávisle na ostatních sloučeninách.

Pro každou danou teplotu je poměr koncentrací třetí složky ve dvou rovnovážných kapalných fázích konstantní. V tom spočívá podstata rozdělovacích zákonitostí.

V koncentrovaných roztocích třetí složky však K_D nezůstává konstantní. Vnesení určitých množství třetí složky mění vzájemnou rozpustnost prvních dvou fází, což komplikuje poměry mezi složenými rovnovážnými kapalnými vrstev a může přispět k vytvoření homogenního nebo třívrstvého systému.

Rozdělovací poměr D_C látky mezi organickou a vodnou fází je dán výrazem

$$D_C = \frac{C_{A/org}}{C_{A/H_2O}} \quad (10)$$

V čitateli je celková koncentrace složky A ve všech jejích chemických formách v organické fázi a ve jmenovateli je celková koncentrace složky A ve všech chemických formách ve vodné fázi. Dokonalost extrakce závisí na hodnotě rozdělovacího poměru D_C , ale též na objemu jednotlivých fází a na počtu extrakcí pouze tehdy, je-li rozdělovací poměr velký.

Je-li objem vodné fáze V , objem organické fáze V_{org} a původní koncentrace složky ve vodné fázi C_0 , je koncentrace dána výrazem:

$$C = C_0 \frac{V}{D_C V_{org} + V} = C_0 \frac{1}{1 + D_C \frac{V_{org}}{V}} \quad (11)$$

Koncentrace složky zbývající po jediné extrakci (vytřepání) závisí zřejmě na dvou faktorech: na rozdělovacím poměru D_C a na poměru objemů obou fází. Určitou složku lze extrakcí odstranit v požadované míře opakovaným vytřepáváním nebo metodou kontinuální extrakce. Po n extrakcích je koncentrace složky zbývající ve vodné fázi dána výrazem

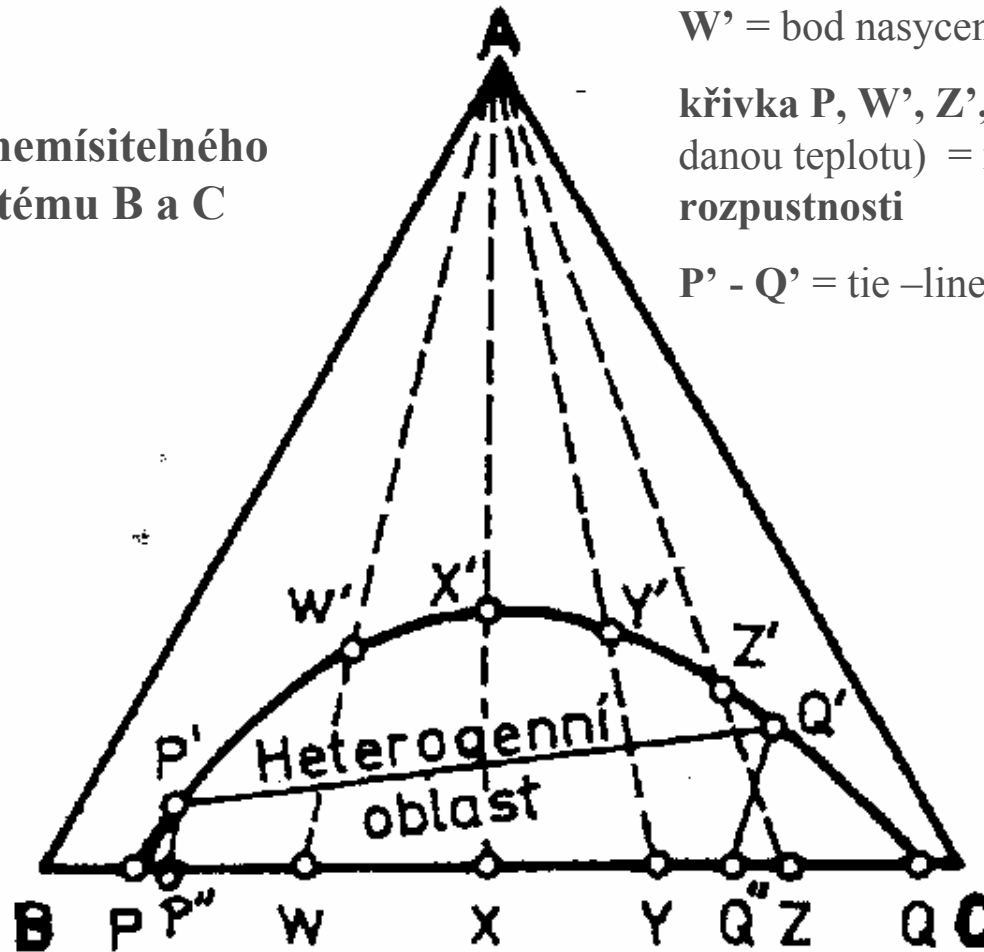
$$C_n = C_0 \left[\frac{V}{D_C V_{org} + V} \right]^n \quad (12)$$

Rozdělování do jednotlivých fází je výsledkem přitahování a odpuzování, jímž působí molekuly nebo ionty konkurujících si kapalných fází na rozpuštěnou látku i na sebe navzájem. Z fyzikálních interakcí jsou zvláště významné:

- interakce disperzní,
- interakce dipól-dipól,
- indukční interakce,
- vodíková vazba

Koncentrované roztoky obsahující tři složky je vhodnější sledovat za použití **ternárního fázového diagramu**

Přídavek A do nemísitelného (nebo málo) systému B a C



W' = bod nasycení

křivka P, W', Z', Q = binodální (pro danou teplotu) = izoterma rozpustnosti

P' - Q' = tie - line (spojnice složení)

Obr. Binodální křivka, v ternárním diagramu systému A-B-C

Rozdělovací konstanta představuje poměr koncentrací této složky Q' a P', což lze vyjádřit rovnicí:

$$K_{DA} = \frac{\text{koncentrace A ve fázi Q'}}{\text{koncentrace A ve fázi P'}} = \frac{Q'/Q''}{P'/P''} \quad (13)$$

Rozdělovací konstanta však může v jiných případech nabývat i hodnot $K_{DA} = 1$, či $K_{DA} < 1$. Tedy pro případ zobrazený na obr. je $K_{DA} > 1$.

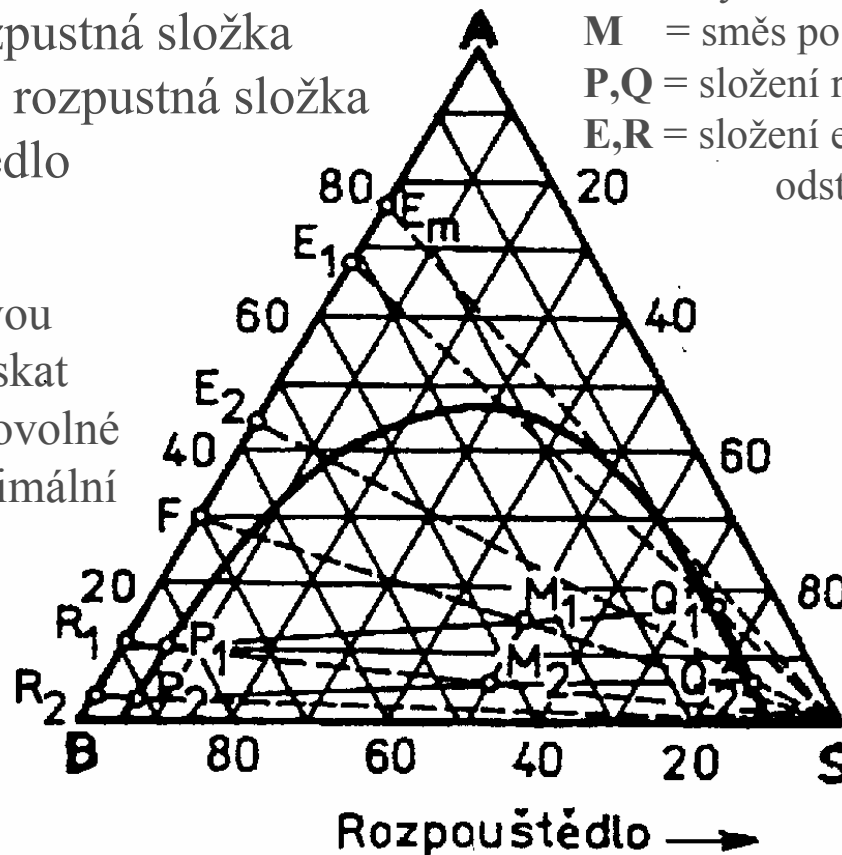
Rozdělení zcela mísitelných složek A a B pomocí extrakce rozpouštědlem, které se neúplně mísí se směsí a je schopno libovolně rozpouštět jednu z dělených složek (viz. obrázek)

A – zcela rozpustná složka
 B – omezeně rozpustná složka
 S - rozpouštědlo

Výsledek:

mnohastupňovou extrakcí lze získat složku B o libovolné čistotě. Maximální stav čistoty A dán bodem E_m

F = výchozí směs A a B
 M = směs po přidavku S (čára F–S)
 P,Q = složení rafinátu a extraktu
 E,R = složení extraktu a rafinátu po odstranění rozpouštědla



1 = první přidavek S
 2 = druhý přidavek S

Obr. Složení a množství produktů získaných při extrakci

Dod: Pro zvýšení čistoty extraktu (s pokud možno vysokým obsahem složky A) se provádí dodatečná rafinace tzv. *promývacím roztokem* (nerozpouští A, ale velmi B)

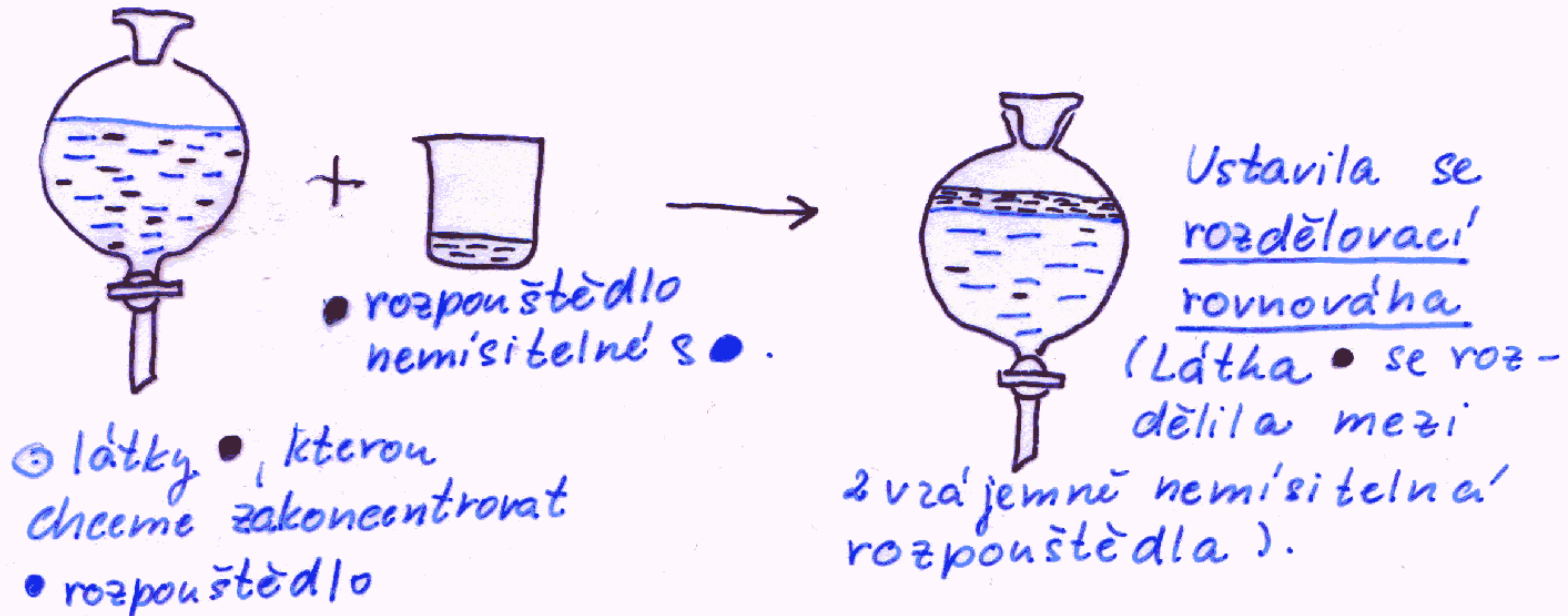
Výsledek extrakce závisí na:

- velikosti dvoufázové oblasti
 - hodnotě rozdělovacího poměru (sklon tie-line)
 - na teplotě
 - povaze rozpouštědla - extrahentu
-

Vytřepávání se používá tehdy, lze-li snadno dosáhnout velkých hodnot rozdělovacího poměru žádané látky. Pak stačí k dokonalému odstranění žádané složky několik málo extrakcí vytřepáním. Při malém rozdělovacím poměru a velkém dělicím faktoru

$$a_D = \frac{D_{c1}}{D_{c2}} \quad (14)$$

kde D_{c1} , D_{c2} jsou rozdělovací poměry dvou složek, se výhodně uplatní kontinuální metody extrakce, založené na kontinuálním průtoku nemísitelného rozpouštědla extrahovaným roztokem. Je-li rozpouštědlo těkavé, lze je odstranit a vrátit zpět destilací a kondenzací. I když se v krátkém čase, po který jsou obě fáze spolu ve styku, nemusí dosáhnout rozdělovací rovnováhy, rozpouštěná látka je extrahující fází kontinuálně odstraňována. Statistika procesu kapalinové extrakce je obvykle charakterizována počtem extrakčních stupňů, jež potřebujeme pro získání zadané efektivity rozdělení.



Extrakční stupeň = každá etapa zpracování kapaliny, obsahující extrahovanou látku, novou dávkou extrahentu.

Limitující stadium: difúze rozpuštěné látky ve vodné fázi \Rightarrow
účelné intenzivní míchání

velikost disperzní fáze \Rightarrow lepší malé kapky
rychlejší ustavení rovno

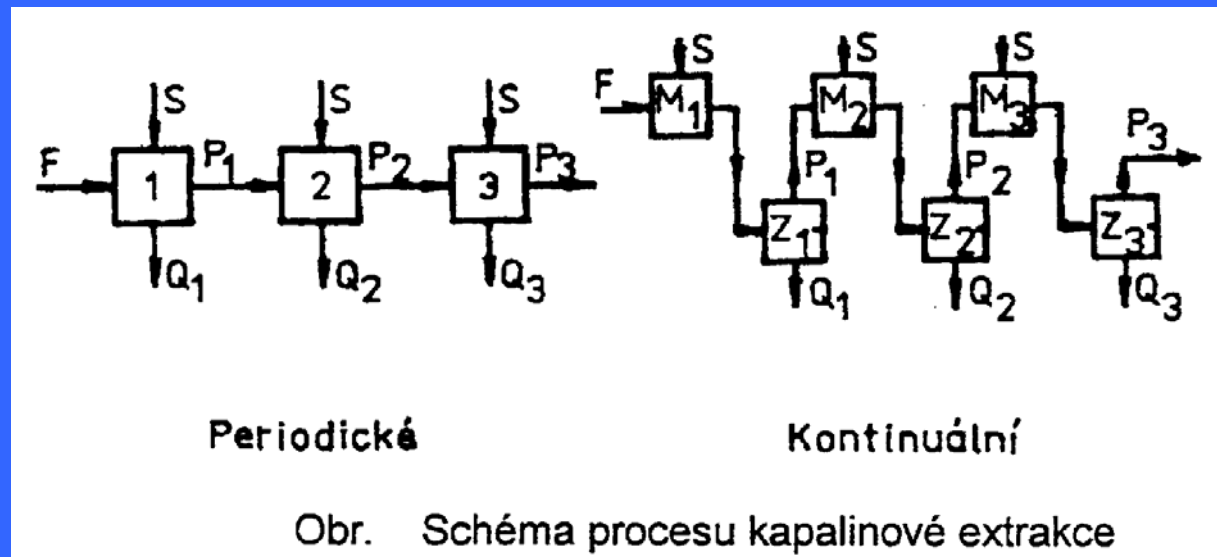
další: viskozita prostředí apod.

Způsoby kapalinové extrakce:

- periodická
- kontinuální
- protiproudá

Periodická = násobné zpracování rafinátu P, ve finále destilační odstranění extrahentu, získání produktu s vysokým obsahem B nebo s malým obsahem A

Kontinuální = po extrakci za míchání M probíhá rozdělení fází v usazovacích nádržích Z. F a S se nepřetržitě přivádí do M a vzniklá heterogenní směs se nepřetržitě dodává do Z. Jinak obdobné periodickému způsobu.



Protiproudá = pro dělení látek s málo odlišnými K_D .
Mnohonásobný proces s velkým počtem stupňů.

Nejjednodušší = tvorba neutrálních, hydrofobních molekul

Činidla: cheláty, mono(diestery) kys. fosforečné, uhličitě nebo sulfonové nacházející se v interním organickém rozpouštědle

Cheláty: důležitá činidla, mohou kompenzovat náboj kovových iontů nebo obsadit vlastní koordinační polohu (neutrální cheláty nebo vnitřní komplexy)
př. enoly diketonu, ditizon, 8-hydroxichinolin
di-2-etylhexyl kys. fosforečné, zvláště pro La a Ac oidy

Solventy v organických rozpouštědlech: vznik donorových a akceptorových sloučenin, jejichž pevnost závisí na bazicitě org. rozpouštědla
př. Éter, alkoholy, estery kys. uhličitě, ketony, aldehydy
extrakce komplexních kys. kovů étherem ($H[FeCl_4]$ ap.)

dnes: prostředky obsahující fosfor - $R_3PO, (RO)R_2PO$ apod.

tributylfosfát $(C_4H_9O)_3PO$ – *TBF* = velice těkavý a
odolný vůči min. kyselinám

Při extrakci z dusičnanových roztoků probíhají následující reakce:



Tab. Některé extrakční systémy pro analytické účely

Extrahovaný iont	Komplexotvorná látka Extrakční činidlo	Rozpouštědlo
Fe^{3+}	thiokyanatan (CNS^-)	éter
$\text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	8-hydroxichinolin	chloroform
$\text{Th}^{4+}, \text{Cu}^{2+}$	diacetyldioxim	chloroform
$\text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}, \text{UO}_2^{2+}$	4-(2-pyridylazo)-resorcin	etylester kyseliny
$\text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	difenylthiokarbazon	chlorid uhličitý
$\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	amoniumtetrametylen- dithiokarbamat	chloroform
Vzácné zeminy	di-2-ethylhexyl kyse-	n-heptan
Aktinoidy	liny fosforečné	
$\text{Zr}^{4+}, \text{Ti}^{4+}$	tributylfosfát	tributylfosfát
$\text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	trioctylamin	benzen

Tato separační metoda patří k prvnímu stupni dělení a rafinace látek ⇒ dosažená čistota není extrémně vysoká

Používá se při hydrometalurgické výrobě kovů pro *selektivní převod* kovů vhodnými extrakčními organickými činidly

Pro dělení řady kovů: U, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Cu, Zn, Ni, Co, lanthanoidy, aktinoidy apod.

Chloridy jako nejjednodušší a nejlacinější soli lze dobře extrahovat dostupnými organickými rozpouštědly

např. izoamylalkohol ($i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$)

Tab. Příklady extrakčního dělení

Prvek	Původ vzorku	Složení vodné fáze	Složení organické fáze
Ag	Koncentráty Pb, Cu, Au	8N-H ₂ SO ₄	DZ v C ₆ H ₆
As	Pyrit	H ₂ SO ₄ , KI, Na ₂ SO ₃	xantogenan v CCl ₄
Au	Elektrolytické kaly	6N-HCl, HNO ₃	éter
Be	Štěpné produkty	EDTA, pH 7-8	acetylaceton v CHCl ₃
Bi	Slitiny Pb, Sn	HNO ₃ , thiomocovina	CHCl ₃
Cd	Zn	0, 1 M-KI, H ₂ SO ₄	isopropyléter
Ce	Štěpné produkty	pH 2,7-3,0	TBF + TTA v CHCl ₃
Co	Ni	HCl	TBF
Cu	Velmi čisté materiály: Al, Fe, Sb, Si, Sn, Zn	DDK, pH 7	CHCl ₃
Ga	Bauxit	6N-HCl	éter
Ge	Minerály, popely	9N-HCl	CCl ₄
In	Rudy	18N-H ₂ SO ₄ , 2N-HBr,	C ₆ H ₆
Mo	Minerály	Na ₂ S ₂ O ₃ , vnan	isopentyl-acetát
Ni	Slitiny	diacetyldioxim v etylalkoholu	CHCl ₃

Pokrač.

Sb	Sn, Pb	rodamin B	isopropyléter
Se	Rudy	EDTA	toluen
Sr	Štěpné produkty	pH 8	TTA- MIBK
Ta	Rudy	HF	metyloranž v C ₆ H ₆
Th	Monazitový písek	PAN, pH 6,7-6,9	octan etylnatý
Th	Rudy	HNO ₃ , Al(NO ₃) ₃	hexan-TBF
U	Chudé rudy	SCN ⁻ , EDTA, HNO ₃	TBF
U	Slitiny Zr	HF, Al(NO ₃) ₃	TBF
Zr	Ocel	pH 3-8	TTA v xylénu
Zr	Vyhořelé reaktor.palivo	HClO ₄ , H ₂ O ₂	acetylaceton v CHCl ₃

Význam zkratk:

DDK diethyldithiokarbaman, DZ dithizon, EDTA chelaton 3, MIBK metylisobutylketon, PAN 1-2-pyridylazo-2-naftol, TBF tributylfosfát, TTA 2-thenoyltrifluoraceton

Vypařování, kondenzace, transportní reakce

- teorie dělení látek vypařováním a kondenzací
- vztahy mezi složením páry a roztoku
- změna složení roztoků a par (fáz. diagramy)
- fyz. - chem. podstata sublimace a destilace

Metody založené na rozdílné tenzi par dělených prvků, základního kovu, sloučeniny a příměsí.

Př. *Rafinace* Mg, Ca, Zn apod. – vysoká tenze par
 dělení chloridů TiCl_4 , SiCl_4 , GeCl_4 apod. (i polovodiče)

Destilace = proces vypařování z kapalin nebo tavenin

Sublimace = přechod látek z pevného přímo do plynného stavu

Matematické vyjádření závislosti tlaku nasycené páry p látky na teplotě T vychází ze zákonů chemické termodynamiky a v konečném vztahu je popsána Clausiovou - Clapeyronovou rovnicí

$$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{vyp}(0)}}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta T}{R} + \dots I \quad (37)$$

kde $\Delta H_{\text{vyp}(0)}$ - molární entalpie vypařování látky při teplotě $T = 0$ K
 α, β - teplotní součinitelé
I - integrační konstanta

Pro většinu případů využívaných v technice, můžeme zanedbat změnu entalpie vypařování s teplotou. Jestliže $\Delta H_{\text{vyp}} = \Delta H_{\text{vyp}(0)}$ (kde ΔH_{vyp} je změna entalpie vypařování látky při teplotě varu), pak lze teplotní součinitele α, β zanedbat a rovnice (37) přechází do tvaru:

$$\log p = \frac{-\Delta H_{\text{vyp}}}{2,303 RT} + I \quad (38)$$

nebo obecně

$$\log p = \frac{-B}{T} + A \quad (39)$$

V této rovnici $B = \frac{\Delta H_{\text{vyp}}}{19,15}$. Empirické hodnoty B a A je možno nalézt v termodynamických tabulkách.

Aktivita a_i složky i je veličina úměrná koncentraci, tj. molárnímu zlomku x_i .

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (40)$$

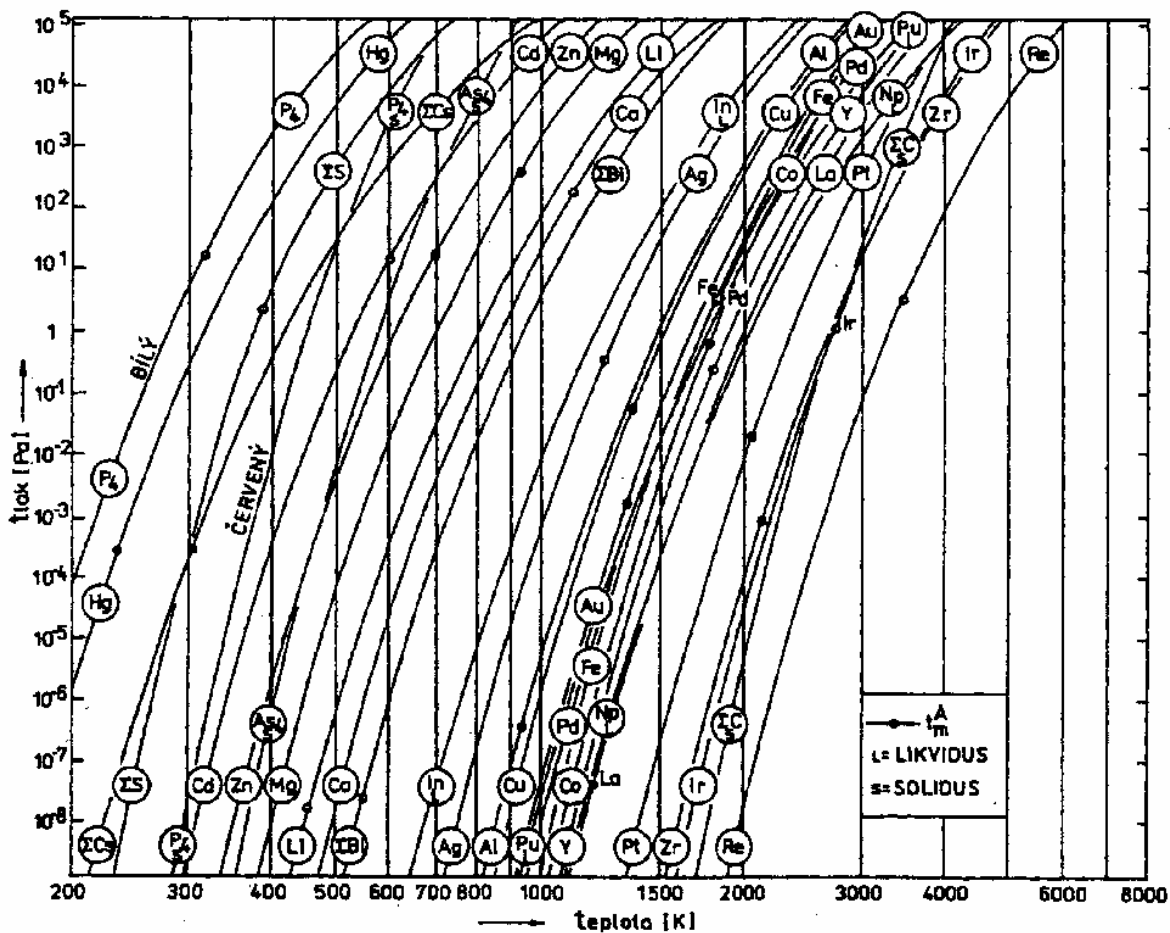
V rovnici (40) se člen γ_i nazývá aktivitním koeficientem složky i .

Podle Raoultova zákona charakterizuje odklon vlastností pozorované složky v daném roztoku od jeho vlastností v ideálním roztoku. Protože odchylka vlastností reálného roztoku od ideálního souvisí s aktivitou složky v roztoku, pak veličina aktivity dané složky v roztoku je určena tlakem páry této složky v nasycené páře nad roztokem: čím větší je aktivita, tím vyšší je tlak páry a naopak. Odtud může být určena aktivita složky jako poměr tlaku jeho páry nad roztokem p_i k tlaku nasycené páry téže složky v čistém stavu p_i^0 :

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0} \quad (41)$$

Pro ideální systémy, podřizující se Raoultovu zákonu, je aktivitní koeficient roven 1. Jestliže je aktivitní koeficient větší nebo menší než 1, pak aktivita složky v roztoku a tlak jeho páry nad roztokem odpovídá vyšším nebo nižším hodnotám než vyplývají z Raoultova zákona. Tímto způsobem mohou být odchylky vlastností pozorované složky v daném roztoku (v našem případě tlak páry) od jeho vlastností v odpovídajícím ideálním roztoku vyjádřeny buď aktivitou nebo aktivitním koeficientem. A naopak, po změření tlaku páry může být vypočtena aktivita dané složky v roztoku.

Ve slitinách, blízkých ideálním roztokům, kdy křivky aktivity jejich složek přibližně odpovídají Raoultovu zákonu, můžeme předpokládat přibližnou rovnost přitažlivých sil mezi atomy různého typu.



Obr. Závislost tenze par některých prvků na teplotě

Z uvedeného plyne: nejsnazší je dělení kovů I a IV skupiny
horší je dělení kovů II a III skupiny

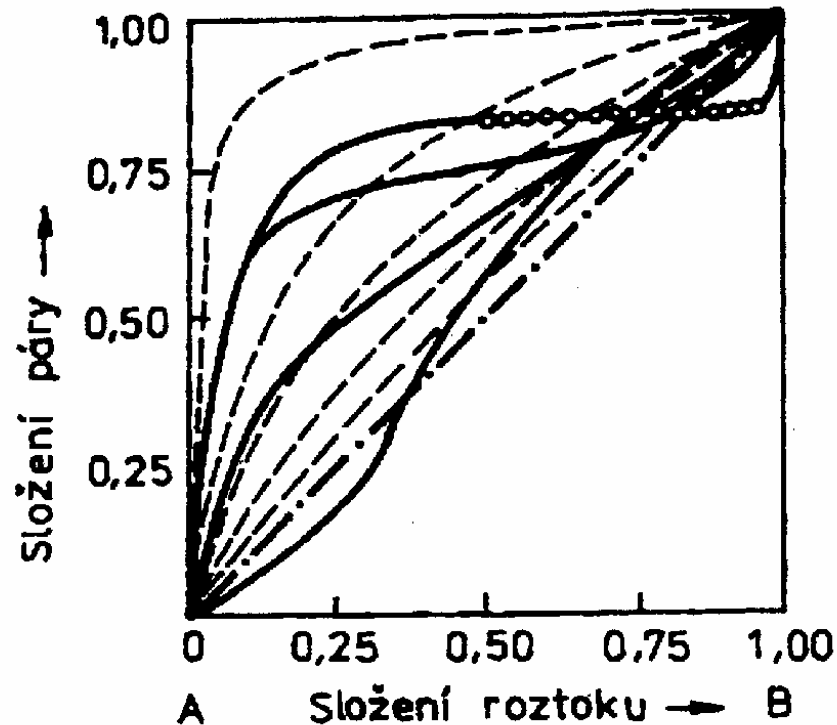
Z experimentů: prvky ze stejné skupiny – Be, Al, Mn –těžce
nebo – Zn, Cd, Mg

Aktivity složek v roztoku určují intenzitu procesů kondenzace.

Další důležitý moment je vztah mezi složením páry nad roztokem a složením roztoku - v obecném případě odlišné

- v ideálním případě stejné ($p_A^\circ = p_B^\circ$ pro složky)

! Velice výjimečný !



poznámka

Obr. Složení rovnovážných roztoků a par v různých systémech

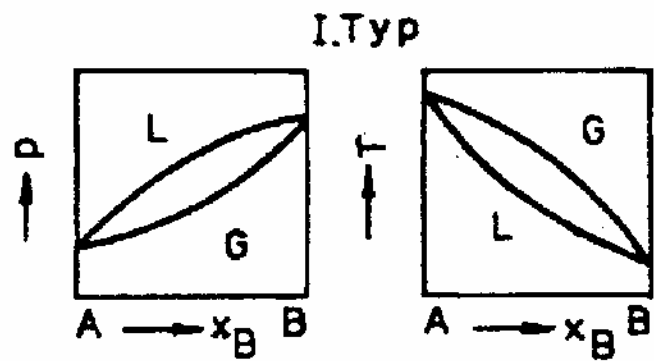
Čárkovaně jsou zobrazeny symetrické křivky platící pro ideální systémy, kde platí Raoultův zákon.

V systémech, které mají odchylku od Raoultova zákona, tzn. pro které je závislost tlaku páry na složení roztoku nelineární, je závislost složení páry na složení roztoku zobrazena složitými křivkami (plné čáry).

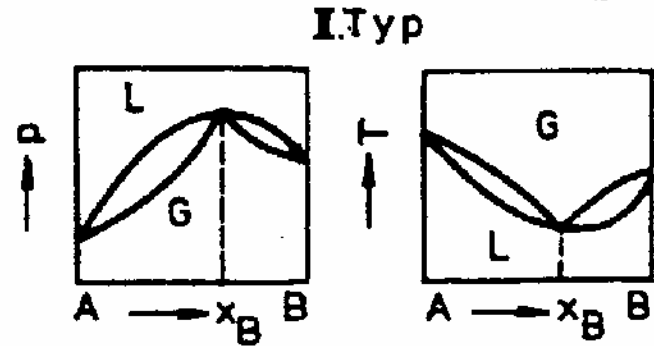
Pozitivní odchylky způsobují zakřivení v horní části křivek, negativní ve spodní části.

Ohyby jsou tím větší, čím jsou znatelnější odchylky tlaku páry od přímkové závislosti (od Raoultova zákona).

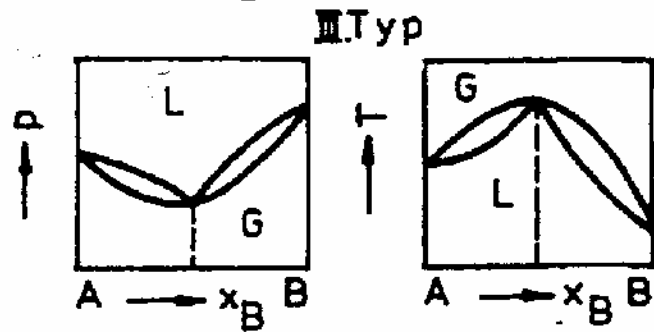
Roztoky, odpovídající bodům maxima nebo minima, se nazývají azeotropní (trvale vroucí).



a) *bližší popis*

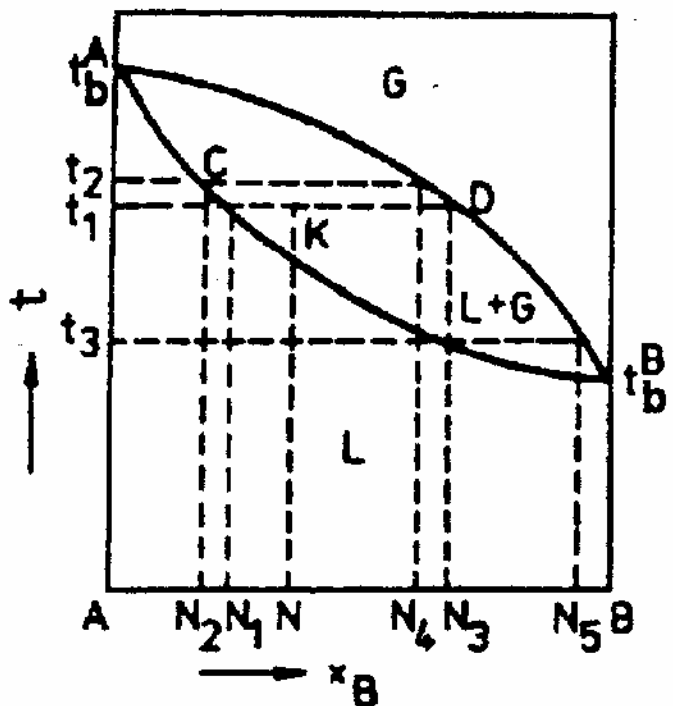


b) *bližší popis*



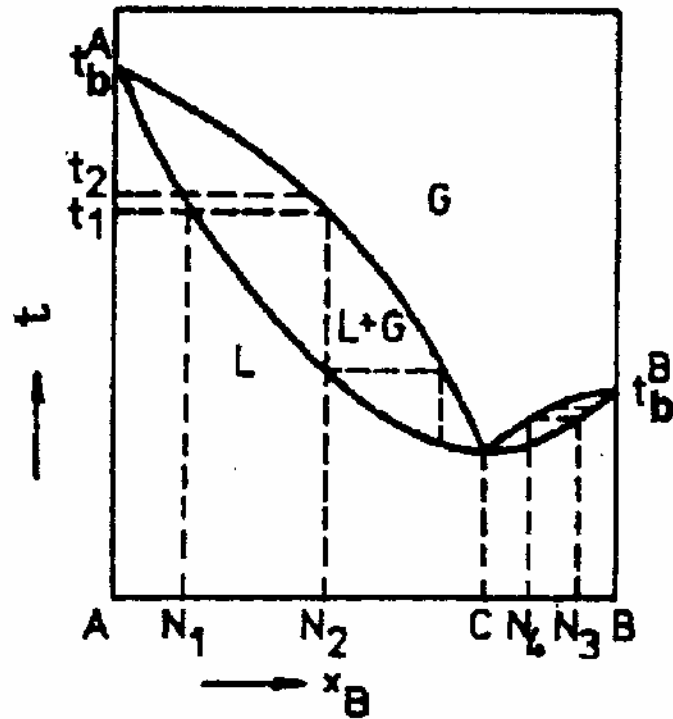
c) *bližší popis*

Obr. Diagramy tlak - složení a teplota varu - složení pro různé typy systémů



Obr. Změna složení roztoku a páry s teplotou pro systémy: podléhající Raoultovu zákonu

Výsledek: úplné vydestilování složky B, v roztoku zůstane A



Obr. Změna složení roztoku a páry s teplotou pro systémy: s azeotropním bodem

Výsledek: vydestilování azeotropické směsi C, v roztoku zůstane A

obdobu typu b)

Výsledek: vydestilování B, v roztoku zůstane azeotropická směs C

Pro složky se značným rozdílem tlaku par \Rightarrow tvorba azeotropu méně
pravděpodobná

př. Al-Zn, Al-Mg, Cu-Zn, Cu-Cd, Cu-Bi, Cu-Li, Sn-Bi, Cu-Pb, Cu-Zn

Pro složky s blízkým tlakem par \Rightarrow větší sklon k tvorbě
azeotropu

př. Al-Be, Al-Si, Cu-Ni, Cu-Si, Cu-Fe, Fe-Ni, Fe-Co, Ni-Co, Pb-Sn

Pro složky s omezenou rozpustností \Rightarrow neplatí výše uvedené

př. Pb-Zn, Cu-Pb, Cu-Fe

Pro systémy jako silicidy a slitiny s intermetaliky \Rightarrow nejhorší dělení

př. Fe-Si, Pb-Ca apod.

Podmínky účinné kondenzace: (vychází se z uvedených skutečností)

- parciální tlak páry kovu má být co nejvyšší, teplota rosného bodu se má přibližně rovnat teplotě varu
- ochlazování plynu má být pomalé, aby mohly vznikat větší zkondenzované částice
- plyn má obsahovat co nejméně cizích kondenzačních zárodků

Tyto zásady jsou důležité při konstrukci destilačních a kondenzačních zařízení

Sublimace = pevná látka má vyšší tenzi par při teplotě varu než při teplotě tání; dojde k vyrovnání s okolním tlakem

dělení: na podkladě různé těkavosti složek

Destilace = proces vypařování kapalných látek ; dojde k vyrovnání tlaku par s okolním tlakem

dělení: na podkladě různé těkavosti složek a tedy složení kapalně a plynné fáze

Jako kvantifikační charakteristiky rafinace nebo dělení se i zde používají rozdělovací koeficienty při destilaci K_F .

$$K_{FA} = \frac{x_{GA}}{x_{LA}} ; K_{FB} = \frac{x_{GB}}{x_{LB}} \quad (43)$$

kde x_{LB} a x_{GB} - je molární množství látky B v roztoku (L) a v parách (G). Čím více se liší hodnoty K_{FA} a K_{FB} od jedné, tím bude rafinace účinnější.

Poněvadž při rafinaci látky destilací nastává přerozdělování základního kovu A a příměsi B mezi plynnou a kapalnou fází, má pro hlubokou rafinaci látek destilací velký význam tzv. rozdělovací číslo

$$b_R = \frac{K_{FA}}{K_{FB}} \quad (44)$$

Při destilaci roztoků, jejichž páry se podřizují zákonům ideálních plynů, tedy i Raoultovu zákonu, lze si rozdělovací číslo b_R představit jako koeficient poměrné prchavosti

$$b_{Rid} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (45)$$

kde p_A^0 a p_B^0 jsou tlaky nasycených par základní složky a příměsi.

U reálných roztoků se vzhledem k interakci základního kovu a příměsí snižuje i jejich aktivita a v souladu s tím dochází i k snížení tlaku nasycených par. Proto musí být při destilaci reálných roztoků rozdělovací číslo neboli koeficient poměrné prchavosti vyjádřen rovnicí:

$$b_{R \text{ id}} = \frac{p_A^o \gamma_A}{p_B^o \gamma_B} \quad (46)$$

Protože v oblasti čistých látek jde ve většině případů o taveniny, ve kterých jeden atom příměsí B připadá na 10^6 až 10^9 atomů základního kovu A, pak bez viditelné chyby se koncentrace příměsí limitně blíží k nule a aktivitní koeficient γ_A může být roven jedné. Tenkrát platí:

$$b_{R (x \rightarrow 0)} = \frac{p_A^o}{p_B^o \gamma_B} = \frac{b_{R \text{ id}}}{\gamma_B} \quad (47)$$

Odtud plyne, že koeficient poměrné prchavosti (rozdělovací číslo) při destilaci příměsí B s velmi nízkou koncentrací je do značné míry ovlivňován hodnotou aktivitního koeficientu γ_B této příměsí. Výzkumy však ukazují, že chování příměsí při dokonalé rafinaci látek pomocí destilace se poměrně zřídka podřizují zákonům ideálních plynů.

Výhoda destilace oproti sublimaci:

- Koncentrace příměsí ve zbylé kapalně fázi je rovnoměrná \Rightarrow lze získat vysoce čistou základní složku (vyšší čistota než u sublimace)
- Destilaci lze provádět jako nepřetržitý kontinuální proces, sublimaci ne

Další faktory:

Tlak – lepší je provádět procesy ve vakuu (rychlejší a nižší teploty)

Povrch – lepší je členitý (větší)

pokračování

- odstraňování příměsí vypařováním ve vakuu
 - princip rektifikačního procesu
 - použití rektifikace pro rafinaci a dělení kovů
-

Předpoklad: příměsi mají nižší tlaky par než základní kov
(obecně) (obecná destilace a sublimace)

Ale! Při dostatečné těkavosti příměsí dochází k okamžitému vytěkání ze základního kovu (Zn a Cd z Pb apod.) – ve vakuu

Problém: pokud příměs chemicky reaguje se základním kovem, pak snižování tlaku par příměsí (As nebo P z Si)
P = silnější interakce s Si \Rightarrow horší odstranění

V poslední době: časté používání zahřátí čištěného materiálu v proudu plynu, kdy příměs reaguje za vzniku těkavé sloučeniny (kov se pak získá ze sloučeniny)

př. H_2 pro redukci oxidů, sulfidů apod. z materiálu
nebo $2\text{B} + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{BH}_3$

nebo $\text{Al}_4\text{Si}_3 + 3 \text{SiCl}_4 \longrightarrow 4 \text{AlCl}_3 + 6 \text{Si}$

Rektifikace = forma nepřetržitého protiproudového procesu \Rightarrow mnohonásobné opakování destilace a kondenzace

rektifikační kolona = kontinuálně nebo periodicky pracující zařízení k rozdělování dvoj- a vícesložkových směsí

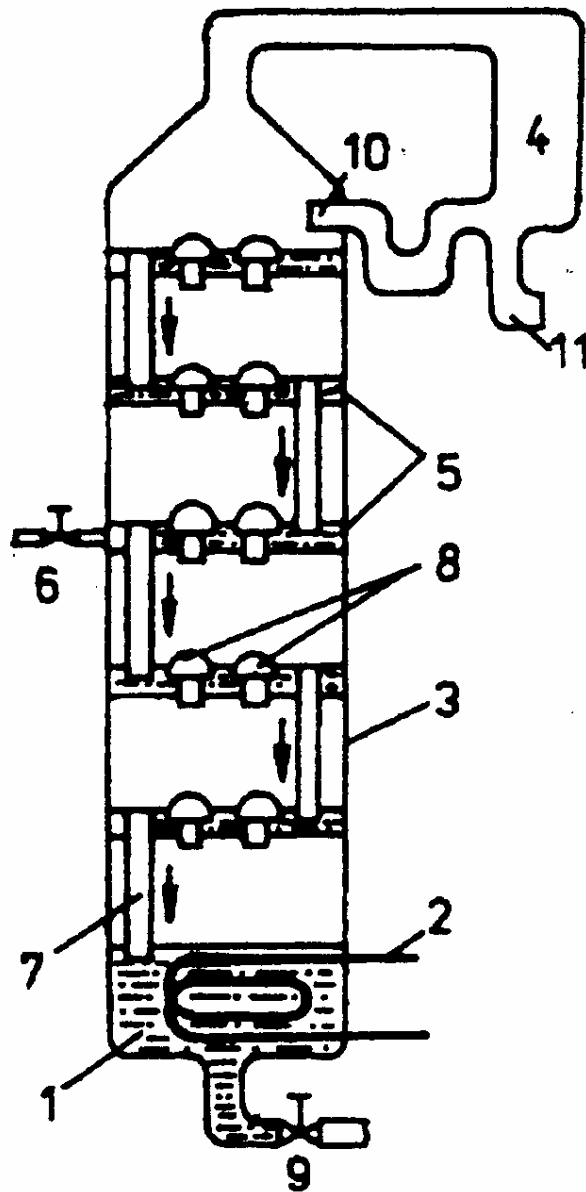
- lze dosáhnout libovolný stupeň dělení, blíží se 100%
- lze rozdělit dva prvky tekuté fáze lišící se T_{varu} o více než $0,5^{\circ}\text{C}$
(srovnej: destilace – nutnost rozdílu T_{varu} o více než 50°C)

Nutné předpoklady pro složky:

- musí být stabilní v podmínkách rektifikace
- nesmějí mít příliš vysoké T_{varu}
- mají mít pokud možno vysokou poměrnou těkavost
- nesmí tvořit mezi sebou azeotropní směs
- mají mít velké rozdíly mezi T_{varu} a $T_{\text{tání}}$ složek

poznámka

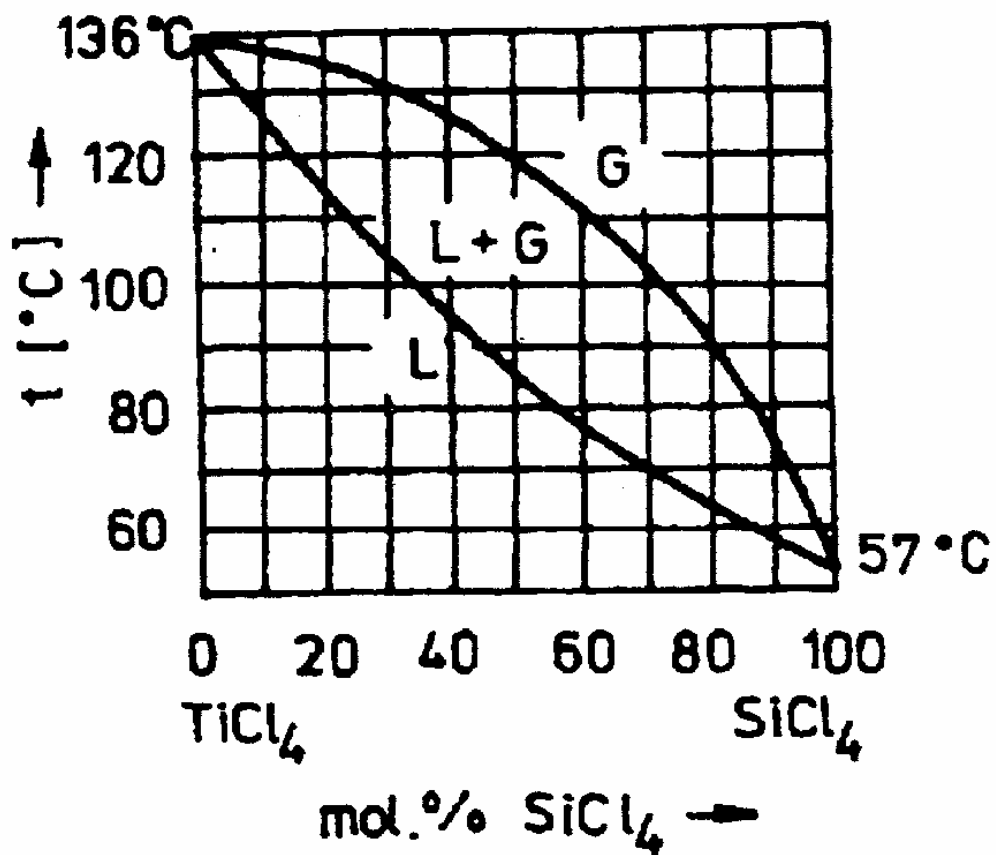
Tento požadavek je velice důležitý, protože pro průběh rektifikace je nezbytné část par vycházejících z kolony kondenzovat a přivádět je jako taveninu zpět. To je těžce uskutečnitelné, pokud jsou teploty varu a tání blízké a je to zcela nemožné, jestliže se látka netaví, ale přechází přímo do par – sublimuje. Některé prvky jako Hg, Zn, Cd, Li, Br je možné rektifikovat přímo v základní podobě. V řadě případů lze však proces uskutečnit jen při použití těkavých sloučenin. Rektifikace se používá v průmyslu běžně při rafinaci TiCl_4 , SiCl_4 a GeCl_4 , pro rozdělování sloučenin Zr a Hf a pro čištění řady kovů.



- 1 – kotel
- 2 – ohřivač
- 3 – kolona
- 4 – kondenzátor
- 5 – horizontální přepážky
mezi patry
- 6 – dodávka rektifikovaného
roztoku
- 7 – zkondenzovaná kapalina
stékající do nižších
pater
- 8 – stoupající a probublávající
pára
- 9 – destilační zbytek

Obr. Schéma rektifikační kolony

Př. Čištění TiCl_4 (vydestiluje se SiCl_4 , destilační zbytek = čistý TiCl_4)



Obr. Diagram složení - teplota systému TiCl_4 - SiCl_4

Použitelnost rektifikace závisí na:

- rozdělovacím čísle b_R , které je typické pro daný roztok a závisí na složení systému (koncentraci příměsi)
- počtu pater kolony
- účinnosti práce každého patra kolony, což souvisí s rychlostí průběhu procesu a konstrukcí pater (talířů)

Dod. Při rektifikaci vícesložkových směsí – několik kolon za sebou

Příklady:

Alkalické kovy: Li, Na, Rb, Cs

jako kovová tavenina

Skupina II B: Zn, Cd, Hg

jako kovová tavenina

Jiné jako: Zr, Hf

tetrachloridy

Ta, Nb

fluoridy, chloridy, bromidy
tertrachloridy

V

VOCl_3

W, Mo

WCl_5 , WCl_6 , WOCl_4 , MoCl_5

Polovodičová: Si, Ge, Ga, B, Sb
technika

halogenidy

pokračování

- destilace pomocí chemických transportních reakcí
- destilace kovů pomocí výměnné vratné endotermické reakce
- destilace kovů přes subsloučeniny
- destilace pomocí syntézy a rozkladu těkavých sloučenin – jodidová rafinace
- vhodnost jodidového procesu pro typy kovů

Princip: přeměna základního kovu na chemickou sloučeninu více těkavou než příměsi nebo jiné složky. Při následném rozkladu této lehce těkavé sloučeniny získán destilovaný kov (o mnohem větší čistotě než při přímé destilaci)

Schéma: vratná reakce mezi látkou A a plynem nebo parou B za vzniku plynného produktu C



Jestliže taková reakce v jednom místě aparatury probíhá zleva doprava a v jiném místě v opačném směru, pak v první části se bude množství pevné nebo kapalné fáze zmenšovat a v druhé části aparatury zvyšovat. Výsledkem tohoto procesu je destilace neboli přenos uvedené látky z jedné části aparatury do druhé pomocí chemické transportní reakce.

Kovy a prvky, jejichž tlak par je velmi nízký při prakticky dosažitelných teplotách, mohou být destilovány pomocí vratné výměnné reakce typu:



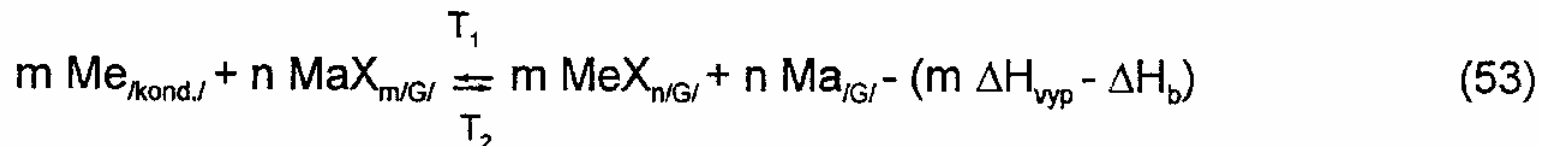
kde Me - neprchavý kov s mocenstvím n
 Ma - prchavý kov s mocenstvím m
 X - halogenid

Destilace kovů pomocí této tzv. nepřímé destilace dovoluje podstatně snížit množství tepla, nezbytného pro přechod kovů z pevného skupenství do plynného. Princip této metody spočívá tedy v kombinaci silně endotermického procesu přímého vypařování a exotermické reakce. Schematicky mohou být tyto reakce popsány rovnicemi:



kde ΔH_{vyp} - změna entalpie vypařování kovu Me
 ΔH_b - změna entalpie exotermické reakce

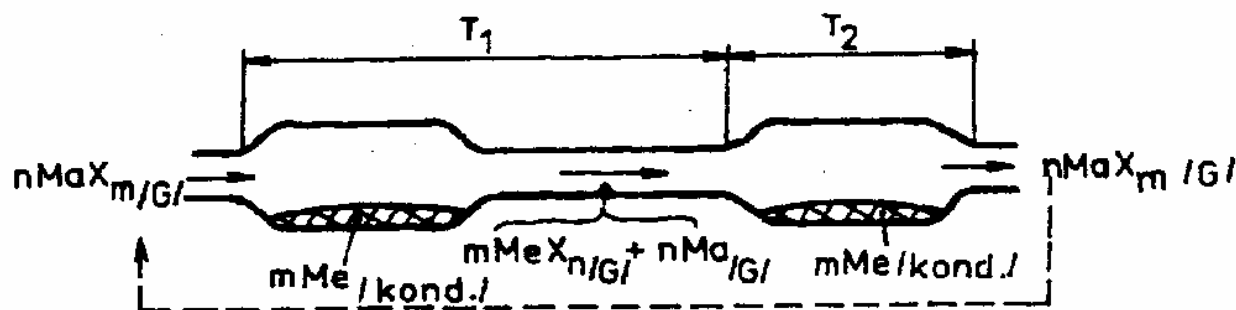
Současným průběhem těchto reakcí dochází k přechodu kovu Me v plynnou sloučeninu ve formě halogenidu MeX:



Takový proces je tedy méně endotermický než bezprostřední vypařování a probíhá proto při mnohem nižší teplotě. Tento proces je vratný, díky čemuž se po transportu při ochlazení na teplotu T_2 tvoří na novém místě jako produkt reakce opět zkondenzovaný neprchavý kov (Me) a páry prchavého halogenidu kovu (MaX). Pro dosažení vratnosti reakce je nezbytnou podmínkou, aby ani kovy, ani halogenidy nevytvářely navzájem stálé sloučeniny v podmínkách probíhající reakce.

Destilace kovů pomocí jejich stálých halogenidů se v praxi realizuje propouštěním par halogenidů prchavého kovu nad neprchavým. Získaná transportní plynná směs se v jiném místě aparatury ochlazuje, v důsledku čehož probíhá obrácený proces a neprchavý kov kondenzuje úplně nebo částečně zbaven halogenidů (v závislosti na vlastnostech reagujících látek a podmínkách procesu) - obr.

Poněvadž reakce nepřímé destilace je endotermická, zvýšení teploty podporuje její průběh, snížení tlaku zvyšuje rychlost reakce. Úplnost rozdělování a rafinace kovů při nepřímé destilaci bude záviset na afinitě kovu a jednotlivých příměsí k halogenu, tj. na úbytku Gibbsovy energie při vzniku halogenidů a na koncentraci každého prvku ve slitině. Jako příklad uvádíme rafinaci berylia, titanu a niklu.



Obr. Schéma destilace kovu /Me/ pomocí vratné endotermické reakce $T_1 > T_2$:



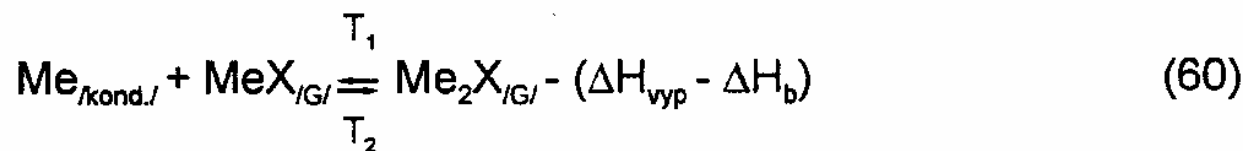
V podmínkách vakua tyto reakce probíhají dostatečně aktivně v oblasti T_1 při teplotě vypařování a kondenzace chloridů $800\text{ }^\circ\text{C}$ a v oblasti T_2 při teplotě reakce 1000 až $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Je nutno zdůraznit, že při teplotě reakce $T_2 = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ je množství predestilovaného titanu 500 krát větší než množství, které by se získalo při prostém vypařování kovového Ti při stejných teplotních poměrech.

Další způsob hlubokého čištění pomocí chemických transportních reakcí je **destilace nebo sublimace subsloučenin kovů** (lehce těkavé nenasycené sloučeniny kovů sníženého mocenství).

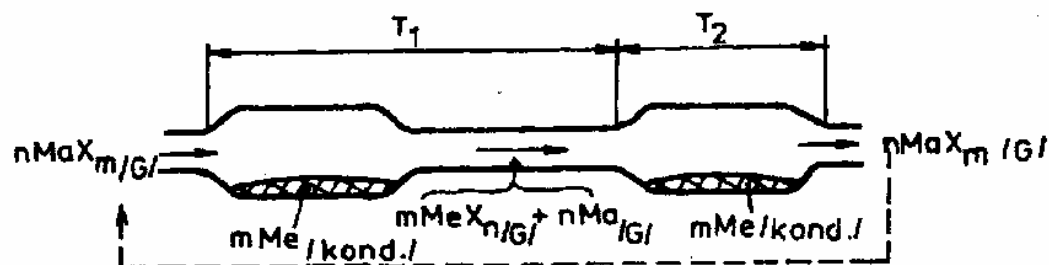
Tvorba subsloučenin: za vysokých teplot v inertní atmosféře nebo ve vakuu (reakce se účastní nejslaběji vázané elektrony kovu)



V tom případě dochází ke snížení endotermičnosti procesu ve srovnání s prostou sublimací či destilací. Reakci je možno psát jako součet dvou reakcí:



Reakce zůstává celkově endotermickou, ale ve srovnání s přímou destilací je méně endotermická, což umožňuje realizaci procesu destilace při mnohem nižších teplotách. Výše uvedená reakce (59) je vratná. Při vysoké teplotě (T_1) probíhá reakce (60) ve směru tvorby prchavé subsloučeniny. Po ochlazení, na teplotu (T_2) se takto vzniklá subsloučenina rozkládá na kov a jeho sloučeninu o vyšším mocenství, obr. Jako nositel destilovaného kovu zde slouží prchavá sloučenina sníženého mocenství (subsloučenina) téhož kovu. Zvýšení teploty a snížení tlaku urychluje reakci tvorby subsloučeniny a tedy i proces transportní destilace kovu.



Obr. Schéma destilace kovu přes subsloučeniny, přenos kovu do chladné zóny, $T_1 > T_2$:

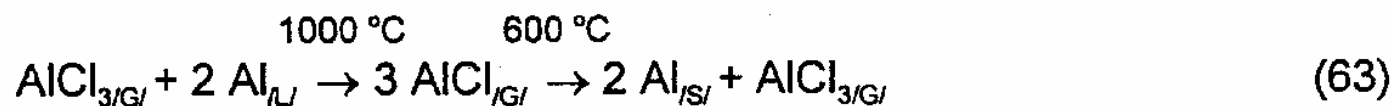
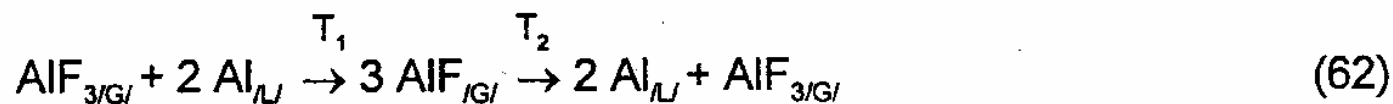


Vznik sloučenin jednomocného subchloridu AlCl za vysokých teplot ($T_1 \approx 1000$ °C) probíhá jako důsledek chemické reakce kovového hliníku se sloučeninou AlCl_3 s vyšším mocenstvím:



Sloučeniny jednomocného kovu existují obvykle v plynném skupenství (v inertní atmosféře nebo ve vakuu). Se snížením teploty ($T_2 \approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$) se rovnováhy reakcí vzniku subsloúčenin kovů posouvají vlevo a tyto sloučeniny se rozpadají na transportovaný kov (Al) a jeho sloučeniny s vyšším mocenstvím (AlCl_3).

Schopnosti Al tvořit prchavé sloučeniny nižšího mocenství zejména subfluoridy a subchloridy může být využito pro jeho oddělování od jiných kovů a pro hlubokou rafinaci od příměsí. Rafinace hliníku pomocí subsloúčenin probíhá v speciálních destilačních kolonách podle reakcí:



Další příklady:



Tab. Transportní reakce chloridů a subchloridů kovů

Prvek	Transportní sloučenina	Transportní reakce	Podmínky t_1/t_2 (°C)
1. Transport kovů pomocí subsloučenin			
Be	NaCl	$\text{Be} + 2\text{NaCl} = \text{BeCl}_2 + 2\text{Na}$	1000/ 21
B	BCl_3	$2\text{B} + \text{BCl}_3 = 3\text{BCl}$	
Ga	GaCl_3	$2\text{Ga} + \text{GaCl}_3 = 3\text{GaCl}$	
Zr	ZrCl_4	$\text{Zr} + 3\text{ZrCl}_4 = 4 \text{ZrCl}_3$	
Nb	NbCl_5	$\text{Nb} + 4\text{NbCl}_5 = 5\text{NbCl}_4$	
Ta	TaCl_5	$\text{Ta} + 4\text{TaCl}_5 = 5\text{TaCl}_4$	
Ti	TiCl_3	$\text{Ti} + 2\text{TiCl}_3 = 3\text{TiCl}_2$	1200/1000 ^A
Mo	Cl_2	$\text{Mo} + 5/2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5$	1400/400
W	Cl_2	$\text{W} + 3\text{Cl}_2 = \text{WCl}_6$	1400/400
Au	Cl_2	$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 = \text{Au}_2\text{Cl}_6$	
Al	AlCl_3	$2\text{Al} + \text{AlCl}_3 = 3\text{AlCl}$	1000/ 600
Si	SiCl_4	$\text{Si} + \text{SiCl}_4 = 2\text{SiCl}_2$	
Si	AlCl_3	$\text{Si} + \text{AlCl}_3 = \text{SiCl}_2 + \text{AlCl}$	1000/ 21
Fe	HCl	$\text{Fe} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$	1000/ 800
Co	HCl	$\text{Co} + 2\text{HCl} = \text{CoCl}_2 + \text{H}_2$	900/ 600
Cu	HCl	$3\text{Cu} + \text{HCl} = \text{CuCl} + 1/2\text{H}_2$	600/ 500

Podmínky: A - proces probíhá v zatavené ampuli

Pokrač.

Prvek	Transportní sloučenina	Transportní reakce	Podmínky t_1/t_2 (°C)
2. Transport chloridů a oxichloridů kovů			
VCl ₃	Cl ₂	$VCl_3 + 1/2Cl_2 = VCl_4$	300/ 250
VOCl	VCl ₄	$VOCl + 2VCl_4 = VOCl_3 + 2VCl_3$	800/ 700
NbCl ₃	NbCl ₅	$NbCl_3 + NbCl_5 = 2NbCl_4$	390/ 355
NbOCl ₂	NbCl ₅	$NbOCl_2 + NbCl_5 = NbOCl_3 + NbCl_4$	400/ 350
TaCl ₃	TaCl ₅	$TaCl_3 + TaCl_5 = 2TaCl_4$	580/ 360
TiOCl	HCl	$TiOCl + 2HCl = TiCl_3 + H_2O$	650/ 550
MoCl ₃	MoCl ₅	$MoCl_3 + MoCl_5 = 2MoCl_4$	300/ 250
AlOCl	NbCl ₅	$AlOCl + NbCl_5 = 1/2Al_2Cl_6 + NbOCl$	400/ 380
CrOCl	CrCl ₄ + Cl ₂	$2CrOCl + CrCl_4 + Cl_2 = CrO_2Cl_2 + 2CrCl_3$	1000/ 840
FeOCl	HCl	$FeOCl + 2HCl = FeCl_3 + H_2O$	~ 350

Pokrač.

Prvek	Transportní sloučenina	Transportní reakce	Podmínky t_1/t_2 (°C)
3. Transport oxidů a dalších sloučenin			
BeO	HCl	$\text{BeO} + 2\text{HCl} = \text{BeCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1000/ 800 ^D
Ta ₂ O ₅	Cl ₂	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{TaOCl}_3 + 3/2\text{O}_2$	950/ 700 ^A
Ta ₂ O ₅	HCl	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 6\text{HCl} = 2\text{TaOCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1000/ 600 ^D
Ta ₂ O ₅	TaCl ₅	$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 3\text{TaCl}_5 = 5\text{TaOCl}_3$	750/ 650 ^A
Al ₂ O ₃	HCl	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1000/ 21 ^D
Al ₂ O ₃	Cl ₂	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{AlCl}_3 + 3/2\text{O}_2$	1240/ 21 ^D
Fe ₂ O ₃	HCl	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	1000/ 800 ^{D,A}
SiO ₂	TaCl ₅	$\text{SiO}_2 + 2\text{TaCl}_5 = \text{SiCl}_4 + 2\text{TaOCl}_3$	1050/ 21
FeWO ₄	HCl	$\text{FeWO}_4 + 6\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{WCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	
MoS ₂	Cl ₂	$\text{MoS}_2 + 7/2\text{Cl}_2 = \text{MoCl}_5 + \text{S}_2\text{Cl}_2$	950/ 800
TiO ₂	HCl	$\text{TiO}_2 + 4\text{HCl} = \text{TiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1000/ 21

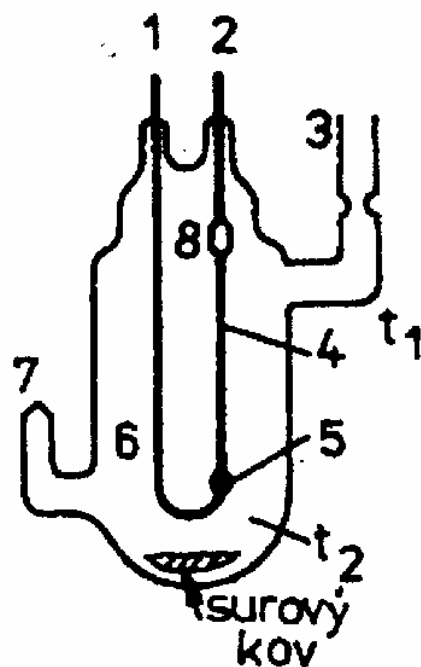
Podmínky:

A - proces probíhá v zatavené ampuli

D - vylučování kovu probíhá na zahřátém drátku

Jodidový proces:

1925 – van Arkel
pro rafinaci vysokotavitelných kovů



bližší popis

Obr. Schéma reakční nádoby pro jodidovou rafinaci kovů /dle van Arkela/

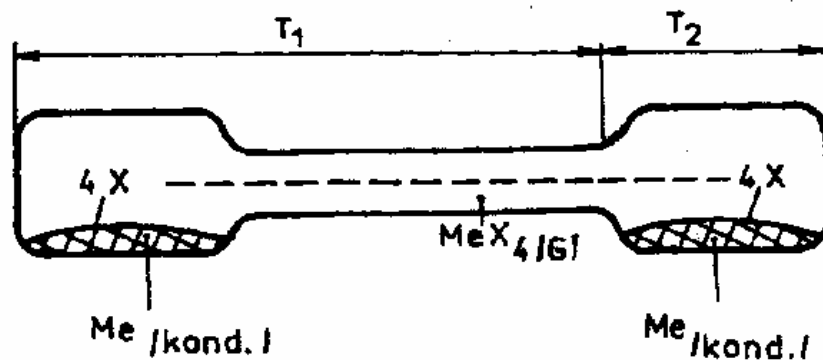
Zahřívání a vypařování těkavého jodidu v nádobě (6) z těžkotavitelného skla, v němž je zavěšeno tenké W vlákno (4) upevněné mezi W do skla zapájenými tyčemi (1 a 2).

Při průchodu proudu W drátem dojde k ohřevu na vysokou teplotu ($> 1400^{\circ}\text{C}$) a po proběhnutém rozkladu jodidu dojde k usazení čistého kovu na drátu. Jodid se získává při jiné teplotě v jiném místě nádoby (kov i jód zaváděn trubičkou (7), která se pak zataví. V nádobě se vytvoří vakuum a trubice (3) se zataví. Jodid se vytvoří ohřevem na nižší teplotu ($> 200^{\circ}\text{C}$), pak teprve proběhne rafinace.

Transportní disociační jodidovou reakci lze vyjádřit rovnicí:



přičemž $T_1 < T_2$



Obr. Schéma destilace syntézou a termickým rozkladem jodidu kovu
 $\text{Me}_{/kond./} + 2 \text{I}_{2/G/} \rightarrow \text{MeI}_{4/G/}$

Kov transportován z chladnější zóny do teplejší. Reakce tvorby těkavého meziproduktu (MeI_4) doprovázena tepelným efektem.

Tab. Čisté kovy získané termickou disociací jejich jodidů

Prvek	Reakční teplota v nádobě t_1 (°C)	Disociační teplota na drátku t_2 (°C)	Prvek	Reakční teplota v nádobě t_1 (°C)	Disociační teplota na drátku t_2 (°C)
Be	400	800	Si	200	1000
Cr	800	1100	Ta	500	1100
Cu	400	1100	Ti	200	1400
Hf	800	1600	Cr	850	1150
Nb	360	900	V	900	1300
Fe	500	1100	Zr	200	1400

Metoda umožňuje rafinaci kovů od intersticiálních příměsí, O, N, C a prvků poskytující méně těkavé jodidy než základní kov.

Použití: jednotlivé kovy - např. Ti, Zr, Hf

slitiny - např. Zr-Sn, Zr-Al, Ti-Zr, Zr-Hf,
Zr-Cr, Zr-Ni

(reaktor naplněn práškovou směsí těchto kovů)

I. a II. skupina: neexistence těkavých sloučenin rozkládajících se pod teplotou tání (výjimka – Be)

III. skupina: B (reakce s Br) a lanthanoidy – reakce s I (Y apod.)

IV. skupina: běžně prováděno (Si, Ti, Zr, Hf, Th)

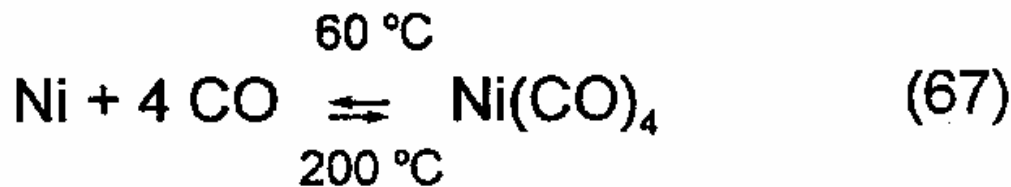
V. skupina: omezené použití (V, Nb, Ta), V – složitější

VI. skupina: Cr podobně jako V

VII. skupina: použitelné,
příprava Mn zatím nemožná (malá těkavost)

VIII. skupina: zatím pouze Fe

Ni a Co – zatím nemožné (Ni se získá jinak, viz. rce)



Karbonylový způsob je použitelný i pro výrobu práškového železa ovšem pouze technické čistoty z pentakarbonylu $\text{Fe}(\text{CO})_5$, znečištěného ovšem uhlíkem, kyslíkem a stopami příměsí dalších kovů schopných tvořit karbonyly.

Jodidový proces bývá účelně používán pro nanášení velmi tenkých vrstev o tloušťkách až $10 \mu\text{m}$ na substrátové podložky z různých polovodičových materiálů. Dobře vyčištěný jodid toho či onoho prvku se vystavuje termickému rozkladu na povrchu podložky, zahřáté na vhodnou reakční teplotu. Při tom se získávají monokrystalické vrstvičky, což dovoluje používat tuto technologii pro zhotovování miniaturních polovodičových součástek aplikovaných v radiotechnice, ve výpočetní technice a automatizaci.

Jako dnes již klasický příklad lze uvést nanášení monokrystalických vrstev křemíku. Pečlivě vyčištěný tetrachlorid SiCl_4 nebo SiHCl_3 se redukuje vodíkem na povrchu podložky, zahřáté na 1000 až $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.



Reakce (69) vyžaduje pro redukcí menší množství H_2 . Podobně lze např. ve speciální metalurgii polovodičů nanášet na složitější tvary podložek postupně i více různých vrstev s rozdílnými polovodivými, semiizolačními či dielektrickými vlastnostmi.

Rozdělovací rovnováha

- princip rozdělovací rovnováhy
 - zonální čištění
-

Rozdělování - *rozpouštědly*
mezi dvěma - *pevnou a kapalnou fází*
fázemi *hlavní složky*

= **extrakce** (*viz. už dříve*)
= **zonální tavení**
= **směrová krystalizace***
= **vymražování***

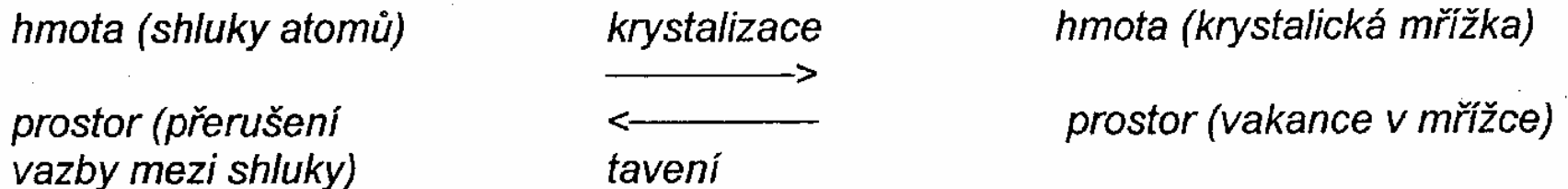
* viz. později

Krystalizace z tavenin

= proces přechodu kovů a slitin ze stavu liquidu L (tavenina) do stavu solidu S (krystal)

Současné teorie - *monoatomární* = strukturní jednotka je atom
struktury tavenin - *polyatomární* = strukturní jednotka je cluster
(shluk atomů)

Z hlediska polyatomární koncepce o struktuře tavenin lze krystalizaci, resp. tavení chápat jako přechod systému z jednoho rovnovážného stavu do druhého.



Všeobecně se procesy krystalizace, resp. tavení zabývá klasická termodynamika. Molární volnou entalpii ΔG lze termodynamicky určit pomocí Gibbsovy - Helmholtzovy rovnice

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (17)$$

Při fázových přeměnách dochází ke skokovým změnám termodynamických veličin molární entalpie transformace ΔH a molární entropie ΔS při konstantní teplotě transformace T , které jsou materiálovými parametry pro každou individuální látku - viz tab. P1 v příloze. Např. pro změnu skupenství likvidus - solidus (resp. solidus - likvidus) látky A lze určit entropii tání ΔS_m^A ze vztahu

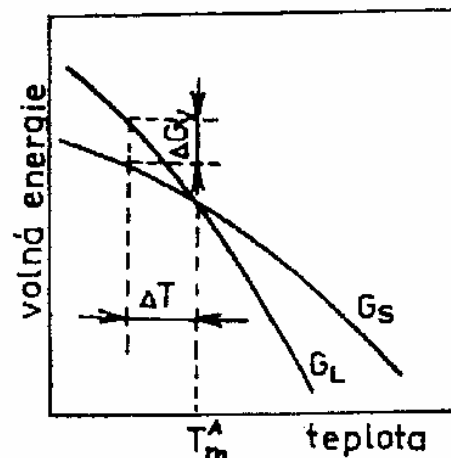
$$\Delta S_m^A = \frac{\Delta H_m^A}{T_m^A} \quad (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}) \quad (18)$$

kde ΔH_m^A je molární entalpie tání látky A ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
 T_m^A je teplota tání látky A (K).

Pro procesy krystalizace, resp. tavení jsou podmínky rovnováhy při teplotě změny skupenství dány rovností Gibbsových izobaricko - izotermických potenciálů pro taveninu G_L a tuhou fázi G_S . Při teplotách nižších než T_m má tuhá fáze nižší hodnotu volné entalpie (Gibbsova termodynamického potenciálu) G_S , proto je termodynamicky stabilnější. Při teplotách vyšších než T_m je stabilnější tekutá fáze - viz obr. Změna volné entalpie $\Delta G_V = G_L - G_S$ při přechodu taveniny do tuhé fáze je hnací silou, která určuje směr změny skupenství.

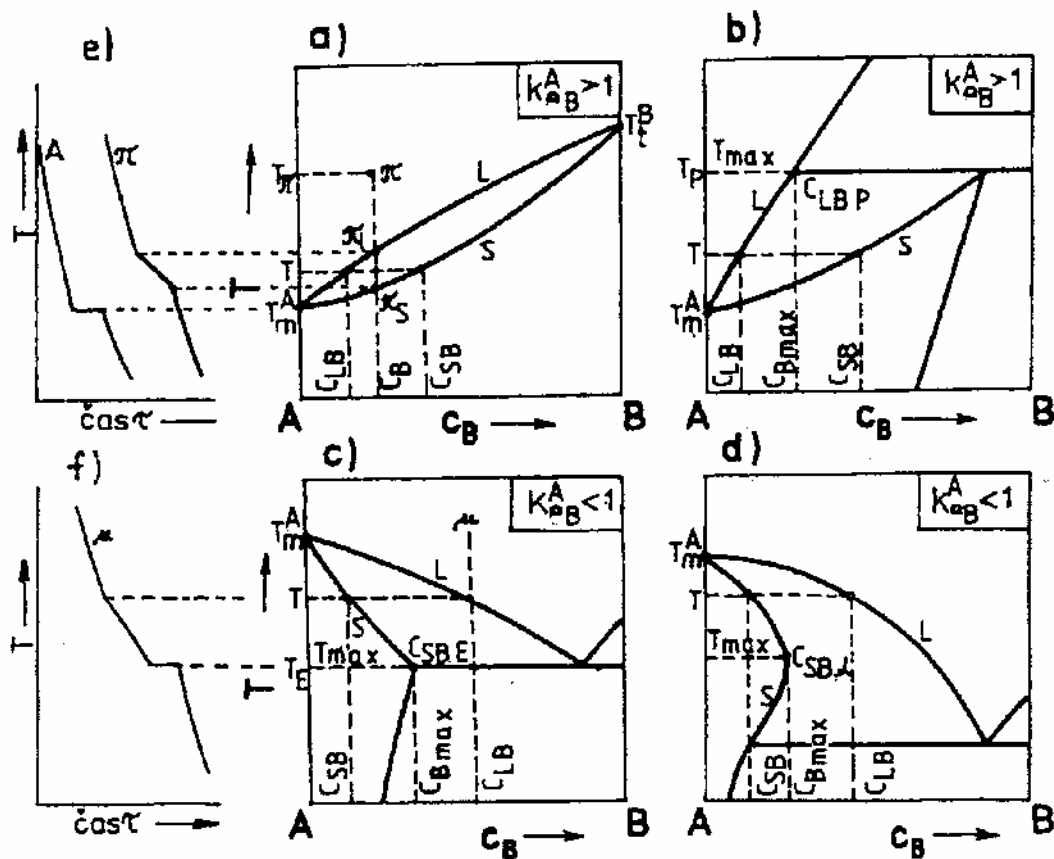
Výše uvedené základní termodynamické podmínky změny skupenství však nejsou dostačující, protože o vlastním začátku fázových přeměn rozhodují kinetické faktory:

- ΔT , teplotní přechlazení, které představuje podkročení rovnovážné teploty likvidu T_L o hodnotu $\Delta T = T_m^A - T$ pro čisté látky, resp. $\Delta T = T_L - T$ pro slitiny
- ΔC , koncentrační přesycení, což je u slitin odchylka koncentrace C v tavenině od rovnovážné koncentrace C_L , tedy $\Delta C = C_L - C$ (viz obr.)



Obr. Závislost objemové volné entalpie G_V tuhé a kapalné fáze na

Fázové diagramy: viz. později



Obr. Základní typy binárních diagramů a křivky chladnutí
 a) dokonalá rozpustnost (ideální typ)
 b) peritektický typ
 c) eutektický typ
 d) retrográdní rozpustnost na křivce solidu
 e) křivky chladnutí čisté látky A a slitiny π
 f) křivka chladnutí pro slitinu μ v případě eutektické reakce

Kinetika procesu krystalizace sestává ze dvou na sobě nezávislých dějů:

- nukleace, tj. vznik krystalizačních zárodků (homogenní či heterogenní nukleace)
- růstu krystalů, tj. rychlost přemísťování různých typů fázového rozhraní krystal - tavenina (rovinné, buněčné, dendritické) v závislosti na teplotním gradientu.

!! Každý z těchto dějů je souhrnem několika dějů dílčích, z nichž nejpomalejší limituje rychlost

!!

Krystalizace: blíže – viz. později

Využití – **zonální čištění**

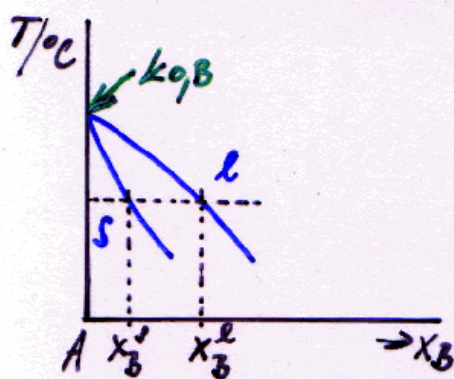
Zonální čištění pevných látek

pojmy: - pákové pravidlo (viz. již dříve)
- rozdělovací koeficient

př: Dílčí zpráva výzkumného ústavu III-1-1/02-09 (VVB, Otrava 1984) -
- Kurza atol.
= studium soustav Fe - průměrný prvek (kov i netov)
- lázová transformace solid-liquid (obvyklejší)
- " " " " solid-solid (méně obvyklé)

Solid-liquid

Při řízené krystalizaci dochází na lázovém rozhraní
krystal - tavenina k rozdělování příměsí v základní látce



$$K_B^{0A} = \frac{x_B^s}{x_B^l}$$

$$k_{0,B} = \lim_{x_B \rightarrow 0} K_B^{0A}$$

K_B^{0A} rovnovážný
rozdělovací koef.
příměsí B v základ.
látce A

$k_{0,B}$ limitní hodnota
rovnovážného
rozdělovacího koef.

$k_{33}^{\text{O}_2}$ nás zajímá pro oblast nízkých koncentrací - průběh křivky dle
($k_{33}^{\text{O}_2} \leq 1 \Rightarrow$ příměň zvyšuje nebo snižuje) Hayese-Chipmana
teplotu tamí zařkl. dořky

! když je $k \approx 1$, nelze použít pro čířtění zonalní tabbu!

$k_{0,3}$ nás zajímá nejvíce z hlediska vývoje čířtých látek

! postupem času kabiřvá k hodnoty $\approx 1 \Rightarrow$ tuto metodu nelze použít!
jako konečnou

Pozn.: jak plyne z diagramu, při postupném opakování přetavování a tuhnutí
dochází k neustálému obobacování dořky A

pro TD rovnost: $\mu_A^{\text{O}_2} + RT \ln x_A^{\text{V}} = \mu_A^{\text{L}} + RT \ln x_A^{\text{L}}$

pozn.: lze $a \rightarrow x$, pohybujeme se v oblasti čířtých látek A

date platí: $\ln \frac{(1-x_B^v)}{(1-x_B^l)} = x_B^l - x_B^v = x_B^l (1 - K_{0,B})$

$$\ln \frac{x_A^v}{x_A^l} = \frac{\Delta H_t^A}{R} \left(\frac{T_t^A - T}{(T_t^A)^2} \right) = \ln \frac{(1-x_B^v)}{(1-x_B^l)}$$

$\Rightarrow K_{0,B} = 1 - \frac{\Delta H_t^A}{R} \left(\frac{T_t^A - T}{(T_t^A)^2} \right) \cdot \frac{1}{x_B^l}$ - Hayzerova - Chipmanova rovnice

Periodicita rovnovážných rozdělovacích koeficientů:

Pro přímětové prvky v Fe byla zřetelná následující (obr.) závislost hodnot $K_{O,3}$ na jejich protonovém čísle

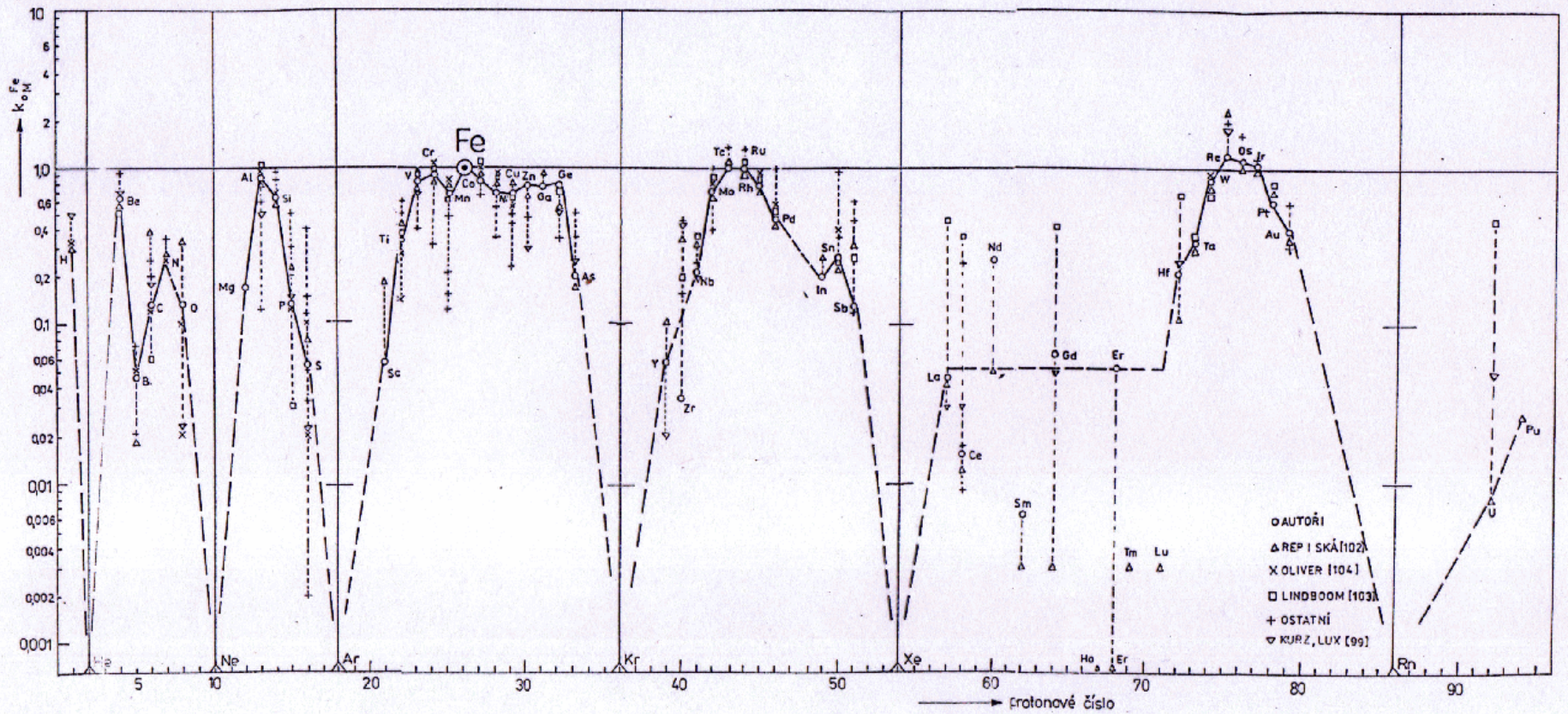
- pravidelná periodicita hodnot K mezi jednotlivými skupinami prvků oddělených inertními plyny He, Ne, Ar, Kr, Rn
- vzácné plyny tvoří minima
- hodnoty K silně souvisí s rozpustnostními charakteristkami prvku (faktory rozpustnosti - viz. již kap. "Krytalická stavba...")
 - Ipot., elektronegativita, velikost, typ láze atd.

Význam závislosti =

- možnost předpovědi K pro prvky, pro které dýchá fáze diagramy
- zonalní číselní
- pro interval krystalizace a pro segregaci složek v průběhu krystalizace
- aditivita hodnot K ve zředěných roztocích

Dod.: obdobná pravidla i pro jiné zál. prvky (např. Si)

Periodicita rovnovážných rozdělovacích koeficientů příměrových prvků v železe

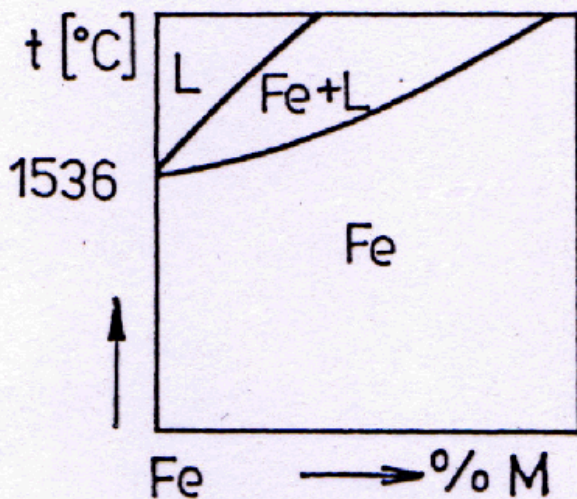


TYP

DIAGRAM

PŘÍMĚSOVÝ
PRVEK

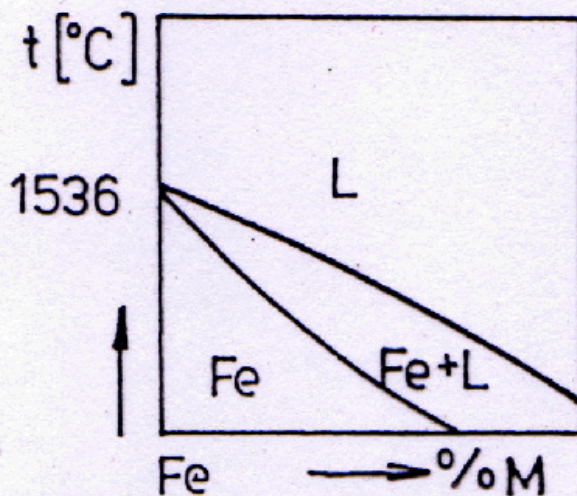
1.



$k \geq 1$

Tc, Ru, Re, Os, Ir

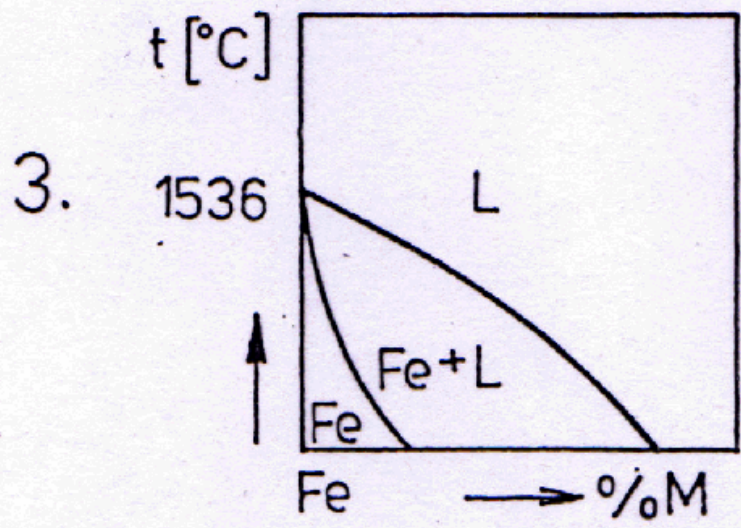
2.



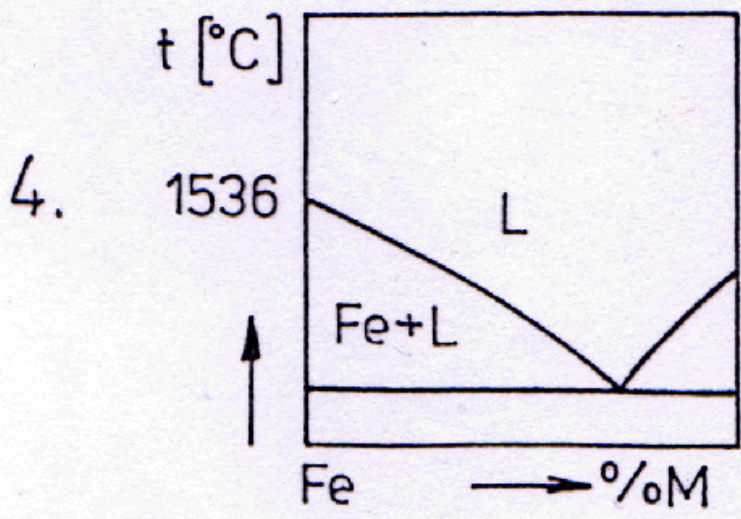
$k \leq 1$

Al, V, Cr, Co, Ni, Mo, W

Základní typy binárních diagramů železo - příměs
v oblasti solidu a likvidu.



$k < 1$
Be, B, C, O, Si, P, S, Sc,
Ti, Mn, Cu, Zn, Ga, Ge, As,
Y, Zr, Nb, Pd, Sn, Ir, Hf,
Ta, Au



$k \ll 1$
La, lantanoidy, aktinoidy,
Hg, Pb, Bi

Základní typy binárních diagramů železo - příměs
v oblasti solidu a likvidu.