

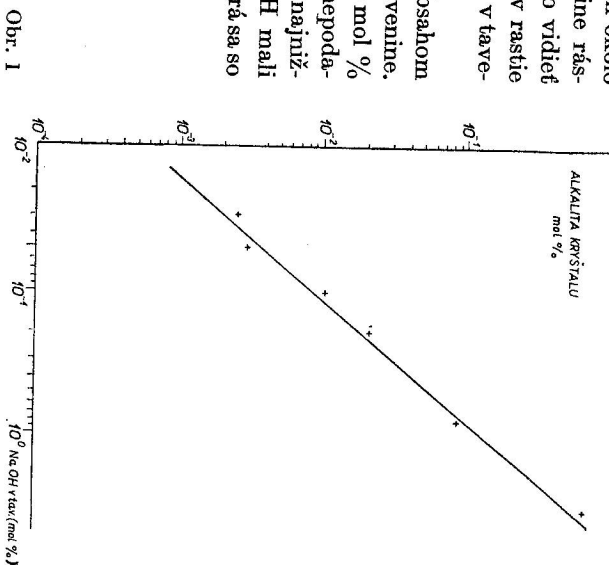
PRÍPRAVA MONOKRYŠTÁLOV NaCl S ANIÓNOVÝMI PRÍMESAMI DOTOVANIM NaOH A Na₂CO₃

ESTERA RUBÍNOVÁ, Bratislava

V poslednom čase dostáva sa do popredia záujmu štúdiom iónových kryštálov dotovaných aniónovými prímiesami (NaOH, Na₂CO₃ a pod.). Ukázalo sa, že rozpustnosť týchto prímiesí v základnej látke (v našom prípade NaCl) postáva ňuje na to, aby sa mohol štrudovať vplyv stavby aniónov na elektrické vlastnosti. Preto sme vypestovali rad kryštálov s rôznym obsahom NaOH a Na₂CO₃. Určili sme v nich rozdeľovacie koeficient. Aby sme zabránili tvorbe CO₃²⁻ v kryštáloch dotovaných NaOH a tvorbe OH⁻ v kryštáloch dotovaných Na₂CO₃, ťahali sme ich v inertnej atmosfére Kyropoulosovou metódou.

Obsah aniónových prímiesí v kryštáloch sme stanovovali titráciou v inertnej atmosfére podľa [1]. Ukázalo sa, že rozdeľovací koeficient bol približne 0,1. Pri nižších koncentráciách klesal a pri 10⁻² mol % NaOH v tavenine rovnal sa 0,06; pri koncentráciách okolo 1 mol % NaOH v tavenine rástol a rovnal sa 0,105. Ako vidieť z obr. 1, alkalita kryštálov rastie úmerne s obsahom NaOH v tavenine vo veľkom rozsahu.

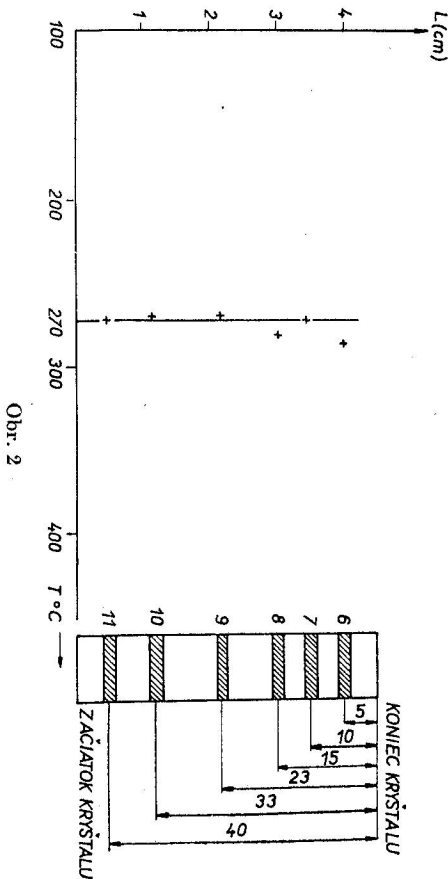
Kryštály sme ťahali s obsahom 0,1—10 mol % NaOH v tavenine. Ale kryštál s obsahom 10 mol % NaOH v tavenine sa už nepodarilo vytiahnuť. Už i pri najnižších koncentráciách NaOH mali kryštály opalescenciu, ktorá sa so



Obr. 1

stupujúcim obsahom aniónovej prímiesi zväčšovala až v úplný mliečny zákal. Pre kryštály s 0,1 a 0,2 mol % NaOH v tavenine sme stanovovali rozloženie alkality pozdĺž rastovej osi kryštálu. Z rôznych miest kryštálu, pozdĺž jeho rastovej osi, vyštiepili sa doštičky, na ktorých sme merali teplotu II. maxima dielektrických strát. Táto teplota rastie s alkalitou kryštálu [2, 3].

Ako vidieť z obr. 2, alkalita kryštálu je viac ako do dvoch tretín jeho dĺžky konštantná, čo je v súhlase s údajmi získanými analyticky. Keďže sa pritom kryštál správal rovnako, usudzujeme, že prímies sa homogénne zabudovovala v smere rastovej osi.



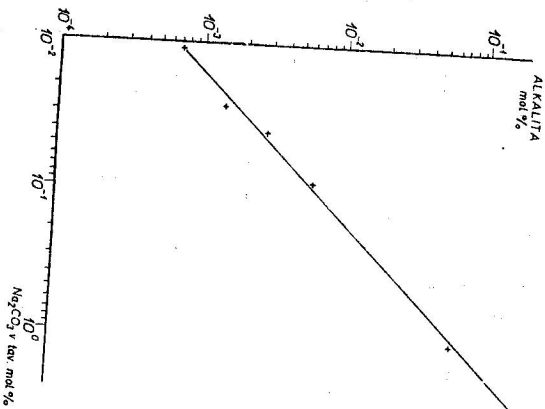
Obr. 2

Elektrické merania ukázali, že kryštály s obsahom hydroxylových iónov nad 0,05—0,1 mol % majú nezmenenú vodivosť i teplotu II. maxima dielektrických strát. Z toho sa dá usudzovať, že na túto koncentráciu sa anióny už nevstávajú do mriežky.

Pri kryštáloch dotovaných Na₂CO₃ rastie alkalita úmerne s jeho obsahom. Do koncentrácie 0,1 mol % Na₂CO₃ v tavenine sa rozdeľovací koeficient približne rovná 0,06. Pri vyšších dotáciách značne vzrastá a pre 1 mol % Na₂CO₃ v tavenine sa rovná asi 0,1.

Z Vaškovej práce [4] je známe, že pri pestovaní kryštálov s prímiesou NaOH na vzduchu reagujú hydroxylové ióny s kyslíčkom uhlíčitým a vzniká uhlíčitý anión. Pestovaním kryštálov v inertnej atmosfére s prídáním NaOH do taveniny sme mali získať kryštály dotované čisto hydroxylovými iónmi. Merania absorpcie kryštálov v infračervenej oblasti ukázali, že intenzita absorpčných pásov CO₃²⁻ (140, 700 a 880 cm⁻¹) kryštálov dotovaných Na₂CO₃ rastie s alkalitou. Pri kryštáloch dotovaných NaOH sa ukazuje určitá absorpcia

od CO₂, avšak podstatne menšia a nerastie so zvýšením obsahu NaOH. Hydroxylové pásy v infračervenej oblasti (3. 650 cm⁻¹) sa v meraných kryštáloch vôbec nevyvíkajú, alebo ležia na hranici pozorovateľnosti. V ultrafialovej oblasti je absorpcia hydroxylových pásov veľmi silná pri všetkých kryštáloch. Pri kryštáloch dotovaných Na₂CO₃ je však nižšia než pri kryštáloch dotovaných NaOH. Merania ukázali, že aj pri pestovaní kryštálov dotovaných NaOH v inertej atmosfére sa časť NaOH premení na Na₂CO₃, lebo ani inert ani pridaný NaOH sa nezabavili CO₂.



Obr. 3

ZÁVER

Na základe uvedených údajov možno usudzovať, že alkalitu kryštálov spôsobujú ióny hydroxylové i uhličitánové. Je však pravdepodobné, že v kryštáloch dotovaných Na₂CO₃ tvorí väčšiu časť uhličitánové ióny. V kryštáloch dotovaných NaOH pochádza určitá malá časť alkality asi od uhličitánových iónov. Je pravdepodobné, že tieto uhličitany sa vnášajú do kryštálu už s dotáciou východiskovej taveniny, alebo pochádzajú z atmosféry, kde sa môžu nachádzať stopy kyslíčka uhličitého, ktorý reaguje po pridaní hydroxydu sodného do taveniny za vzniku uhličitanu sodného.

LITERATÚRA

- [1] Hatváni A., Široká T., Mat.-fyz. čas. 15 (1965), 95.
- [2] Kaderka M., Czech. J. Phys. B 13 (1963), 378.
- [3] Kessler A., Mariani E., Phys. Stat. Sol. 8, K 149 (1965).
- [4] Vaško A., Czech. J. Phys. B 13 (1963), 358.

Došlo 5. 1. 1967

176

Fyzikálny ústav SAV,
Bratislava

PREPARATION OF NaCl CRYSTALS DOPED WITH NaOH AND Na₂CO₃

Estera Rubínová

Summary

Results of growing NaCl: Na₂CO₃ and NaCl: NaOH, resp. are described. The segregation coefficients and the quantity of OH⁻ built in simultaneously with CO₃²⁻ and vice versa.