

Ewa MIECZKOWSKA, Jerzy KUBALA,
Tadeusz PUKAS

Instytut Chemii i Technologii
Nieorganicznej

OTRZYMYWANIE FLUORKU SODOWEGO WYSOKIEJ CZYSTOŚCI

Streszczenie. Otrzymano fluorek sodowy wysokiej czystości w wyniku reakcji chlorku sodowego wysokiej czystości z kwasem fluorowodorowym spektralnie czystym (do półprzewodników). Analiza spektrograficzna NaF wykazała obecność następujących zanieczyszczeń:

$$\text{Al} - 1 \cdot 10^{-5}\%, \quad \text{Ca} - 1 \cdot 10^{-5}\%, \quad \text{Mg} - 1 \cdot 10^{-5}\%$$

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania przemysłu elektronicznego fluorkami wielu pierwiastków (BeF_2 , CeF_3 , LaF_3 , LiF , MgF_2 , NaF , NdF_3 , PbF_2) o odpowiednim stopniu czystości. Opracowanie metody otrzymywania fluorku sodowego było jedną z prac poświęconych fluorkom wysokiej czystości.

Ze względu na małą rozpuszczalność NaF w wodzie bezpośrednio oczyszczanie tego związku metodami stosowanymi do usuwania zanieczyszczeń nie wydawało się korzystne. Fluorek sodowy otrzymywano zatem przez działanie kwasu fluorowodorowego spektralnie czystego (do półprzewodników) na wodne roztwory chlorku sodowego wysokiej czystości.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki

Roztwór amoniaku 0,1 N.

Otrzymywano przez nasycenie dejonizowanej wody gazowym amoniakiem i rozcieńczanie wodą do odpowiedniego stężenia.

Chlorek sodowy cz.d.a. PPH. "POCh".

Karbaminian sodowy cz.d.a. PPH. "POCh".

Chloroform cz.d.a. podwójnie destylowany.

Czasy chłodzenia

Otrzymywany ze stężonego H_2SO_4 i chlorku sodowego

Kwas fluorowodorowy spektralnie czysty (do półprzewodników) o zawartości: 45-48%.

Metali ciężkich	$5 \cdot 10^{-5}\%$
Fe	$2 \cdot 10^{-5}\%$
Cu	$5 \cdot 10^{-6}\%$
Ni	$5 \cdot 10^{-6}\%$
Ca + Mg	$5 \cdot 10^{-3}\%$
B	$5 \cdot 10^{-6}\%$

Alkohol etylowy cz.d.a. destylowany - 30% roztwór.

Fluorek sodowy wysokiej czystości otrzymywano działając kwasem fluorowodorowym na nasycony roztwór spektralnie czystego chlorku sodowego. W celu ustalenia najlepszej wydajności NaF wykonano szereg doświadczeń wyznaczając optymalne stężenie HF. Stwierdzono, że najkorzystniejsze jest stosowanie 20% roztworu kwasu fluorowodorowego.

1. Otrzymywanie chlorku sodowego wysokiej czystości

Do nasyconego roztworu chlorku sodowego cz.d.a. w wodzie podwójnie destylowanej, dodawano ok. 0,1 N NH_3 do pH = 8,5, następnie karbaminianu sodowego w ilości 1% w stosunku do masy NaCl i pozostawiano na okres kilku godzin. Tak otrzymany roztwór ekstrahowano trzykrotnie po 5 minut świeżymi porcjami chloroformu. Stosunek fazy wodnej do organicznej wynosił 8:1. Po oddzieleniu fazy organicznej warstwę wodną sączono. Oczyszczony roztwór chlorku sodowego wysycano gazowym chlorowodorem, odrzucano $\sim 10\%$ strąconego osadu NaCl i w dalszym ciągu nasycono do zaprzestania wydzielania się osadu. Otrzymany chlorek sodowy przemywano spektralnie czystym kwasem solnym, a następnie 30%-owym alkoholem etylowym. Analiza spektrograficzna chlorku sodowego wykazała obecność następujących zanieczyszczeń:

$$\text{Al} - 3 \cdot 10^{-5}\%, \quad \text{Mg} - 1 \cdot 10^{-5}\%, \quad \text{Ca} - 1 \cdot 10^{-5}\%$$

2. Otrzymywanie fluorku sodowego wysokiej czystości

Nasycony roztwór chlorku sodowego wysokiej czystości w wodzie dejonizowanej zadawano 20%-owym kwasem fluorowodorowym spektralnie czystym w 2,5-krotnym nadmiarze. Fluorek sodowy strącał się stopniowo w ciągu kilku godzin. Przez cały czas temperatura roztworu wynosiła 0°C . Otrzymany osad przemywano kilkakrotnie wodą dejonizowaną i 30%-owym roztworem alkoholu etylowego, suszono w temperaturze 80°C , a następnie przez około 20 godzin w temperaturze 200°C [1] w celu uzyskania obojętnego fluorku sodowego.

3. Analiza fluorku sodowego

Ilościowe oznaczenie zawartości zanieczyszczeń w otrzymanym NaF wykonywano metodą spektrograficzną. Stosowane wzorce spektrograficzne otrzymywano przez dodatek odpowiedniej ilości oznaczanych pierwiastków do 1 g

fluorku sodowego rozpuszczonego w wodzie oraz uzupełniano wodą do stałej objętości. Roztwory wzorców odparowywano do sucha i ujednorodniano. Około 40 mg wzorca lub próbki umieszczano w kraterze elektrody grafitowej f-my Elektrokarbon-Topolčany. Jako katoda stosowana była elektroda grafitowa zakończona stożkowo. Źródłem wzbudzenia był łuk prądu stałego o natężeniu prądu 6 A, a czas naświetlania wynosił 45 sec. Zdjęcia wykonywano na kliszach Spektrol-Platten Blau Hart ORWO na spektrografie średniej dyspersji Q-24 - szerokość szczeliny 0,015 mm.

Krzywe analityczne sporządzano w układzie współrzędnych

$$\Delta P, \log C$$

gdzie:

ΔP - różnica między przekształconym zaczernieniem linii analitycznej oznaczanego pierwiastka i tła, a zaczernieniem tła,

C - stężenie oznaczanego pierwiastka.

Tablica 1

Zestawienie linii analitycznych
oraz czułość oznaczanych pierwiastków

Ip.	Pierwiastek oznaczany	Długość linii nm	Czułość oznaczenia %
1	Al	309,271	$1 \cdot 10^{-5}$
2	Ca	422,673	$1 \cdot 10^{-5}$
3	Co	345,351	$1 \cdot 10^{-4}$
4	Cu	324,754	$1 \cdot 10^{-5}$
5	Fe	248,327	$5 \cdot 10^{-5}$
6	Mg	280,270	$1 \cdot 10^{-5}$
7	Mn	279,482	$5 \cdot 10^{-5}$
8	Pb	283,307	$5 \cdot 10^{-5}$

Zawartość zanieczyszczeń w NaF: Al - $1 \cdot 10^{-5}\%$, Ca - $1 \cdot 10^{-5}\%$, Mg - $1 \cdot 10^{-5}\%$. Pozostałe pierwiastki występują w próbcach w ilości mniejszej niż można je stwierdzić według opisanej wyżej metody.

LITERATURA

- [1] Simons J.H.: Fluorine Chemistry, New York 1950.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА НАТРИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Резюме

Получен фторид натрия высокой чистоты путём реакции хлорида натрия высокой чистоты с фтористоводородной кислотой для полупроводников. Спектральный анализ полученного NaF доказал присутствие следующих примесей: алюминий - $1 \cdot 10^{-5}\%$, кальций - $1 \cdot 10^{-5}\%$, магний - $1 \cdot 10^{-5}\%$.

OBTAINING OF HIGH PURITY SODIUM FLUORIDE

Summary

High purity sodium fluoride has been obtained in the result of the reaction of high purity sodium chloride with spectrographically pure hydrofluoric acid (for semiconductors).

The spectrographical analysis of NaF has indicated the presence of the following impurities: Al - $1 \cdot 10^{-5}\%$, Ca - $1 \cdot 10^{-5}\%$, Mg - $1 \cdot 10^{-5}\%$.