

Fyzikálnochemická analýza niektorých sústav dôležitých z hľadiska výroby hliníka (VIII) Hustota tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, A. JÁSZOVÁ, M. MALINOVSKÝ

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava

Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Pri posudzovaní vhodnosti použitia určitej látky ako prísady do elektrolytu na výrobu hliníka je jedným z určujúcich kritérií jej vplyv na hustotu elektrolytu [4, 5, 7, 18]. O význame tohto parametra svedčí značný počet prác v odbornej literatúre, zameraných jednak na štúdium hustoty tavenín základných sústav NaF—AlF_3 [3, 14, 28], $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ [1, 14, 28] a $\text{NaF—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ [4, 14], jednak na štúdium vplyvu rozličných prísad na hustotu kryolitových tavenín [3, 5, 20, 27, 28]. Pomerne malá pozornosť sa venovala určeniu vplyvu prísady NaCl . Zatiaľ bola preštudovaná len sústava $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ [5], pričom sa zistilo, že chlorid sodný ako prísada podstatne znižuje hustotu kryolitu. Cieľom našej práce bolo určiť vplyv prísady NaCl na hustotu tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$.

Na meranie hustoty v sústavách tohto typu sa používa metóda hydrostatického váženía. Do taveniny sa ponorí ponorné teliesko o známom objeme a váhe, zavesené na miske analytických váh. Hustota sa vypočíta podľa jednoduchej rovnice:

$$\rho = \frac{M_1 - M_2}{V_t}, \quad (1)$$

kde M_1 = váha ponorného telieska na vzduchu,

M_2 = váha ponorného telieska v tavenine,

V_t = objem ponorného telieska pri teplote t .

Experimentálna časť

Chemikálie

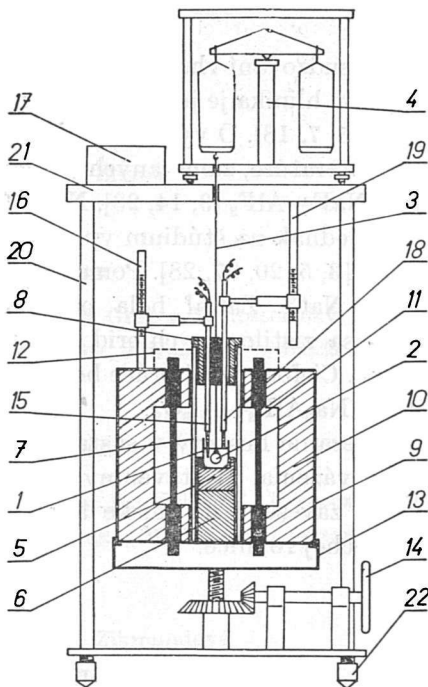
Na prípravu vzoriek sa použili: kryolit pripravený stavením fluoridu sodného a fluoridu hlinitého v stechiometrickom pomere. Použil sa NaF p. a. a bezvodý AlF_3 I. kategórie (sovietsky výrobok). Pri analýze sa vo fluoride hlinitom stanovil obsah 65,7 % F, čo zodpovedá čistote 96,9 % AlF_3 . Predpokladá sa, že ako nečistota je prítomný Al_2O_3 . Toto množstvo (3,1 %) sa bralo do úvahy pri výpočte zloženia vzoriek. V pripravenom kryolite sa stanovilo 53,7 % F, čo zodpovedá čistote 98,7 %. Bod topenia kryolitu bol 998 ± 2 °C. Pri porovnaní s likvidusom sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ [19] je zrejmé, že

táto hodnota zodpovedá zloženiu ca 98,5 % Na_3AlF_6 a 1,5 % Al_2O_3 , čo je v dobrom súlade s výsledkom analýzy. Pri analýze sa použila pyrohydrolytická metóda [17].

Ďalej sa použili Al_2O_3 zn. „čistý“ (ca 99 % Al_2O_3) a NaCl p. a.

Zariadenie

Použila sa silitová pec vlastnej konštrukcie (obr. 1). Kelímok s taveninou bol uložený na alundovej podložke. Príkon pece pri zahrievaní bol ca 3 kW. Pec bola uložená na nosiči, ktorý sa mohol pohybovať vo vertikálnom smere. Váhy boli postavené na vodou chladenej plošine. Na jednej miske váh bol priletovaný háčik, na ktorý sa zavesil platino-vý drôt o priemere 0,3 mm s ponorným telieskom. Ponorné teliesko bolo zo zliatiny PtRh (10 % Rh) a malo tvar dutej guľôčky o priemere 25 mm. Váha guľôčky bola 48,6990 g. Stály ponor guľôčky sa dosiahol pomocou indikačného kontaktu z dvoch Pt drôtov, ktorý



Obr. 1. Zariadenie na meranie hustoty.

1. kelímok s taveninou; 2. guľôčka; 3. závesný drôt; 4. analytické váhy; 5. alundový kelímok; 6. alundová podložka; 7. alundová rúrka; 8. alundové veko; 9. plášť pece; 10. termalitová výmurovka; 11. sility; 12. kryt; 13. nosič pece; 14. zariadenie pre vertikálny posun pece; 15. termočlánok; 16. nosič termočlánku; 17. milivoltmeter; 18. indikačný kontakt; 19. nosič kontaktu; 20. nosný rám; 21. vodou chladená plošina; 22. stavacie skrutky.

bol zapojený na sieť. Pri dvíhaní pece sa vo chvíli, keď hladina taveniny dosiahla úroveň kontaktu, uzavrel okruh, čo indikovala žiarovka, zapojená v okruhu. Koniec kontaktov bol v takej úrovni, že pri uzavretí okruhu guľôčka s očkom a slučkou závesného drôtu ostala úplne ponorená počas celého merania. Na meranie teploty sa použil termočlánok PtRh/Pt (10 % Rh), priemer drôtov bol 0,5 mm. Horúci spoj bol ponorený v tavenine excentricky v úrovni stredu guľôčky v rovnovážnej polohe. Teplotný spád medzi stredom kelímka a miestom horúceho spoja bol v hraniciach chyby merania. Termočlánok sa nakalibroval na bod topenia KCl , NaCl , Na_2SO_4 a K_2SO_4 . Použitý milivoltmeter umožnil odčítať teplotu s presnosťou $\pm 2^\circ\text{C}$.

Kalibrácia ponorného telieska a presnosť merania

Závislosť objemu guľôčky od teploty v rozmedzí 800—1050 °C sa zistila kalibráciou pomocou NaCl . Hustota NaCl je podľa [8] daná rovnicou

$$\varrho_{\text{NaCl}} = 1,500 - 0,00054 (t - 900). \quad (2)$$

Hodnoty vypočítané podľa rovnice (2) sú vo veľmi dobrom súlade s údajmi v prácach [13, 25]. Kalibrácia sa uskutočnila tak pri zahrievaní, ako aj pri chladnutí soli. Meranie sa trikrát opakovalo, pričom rozdiely medzi objemami guľôčky, vypočítanými na základe jednotlivých meraní, boli menšie než 0,1 %. Závislosť objemu použitej guľôčky od teploty sa môže vyjadriť pomocou rovnice

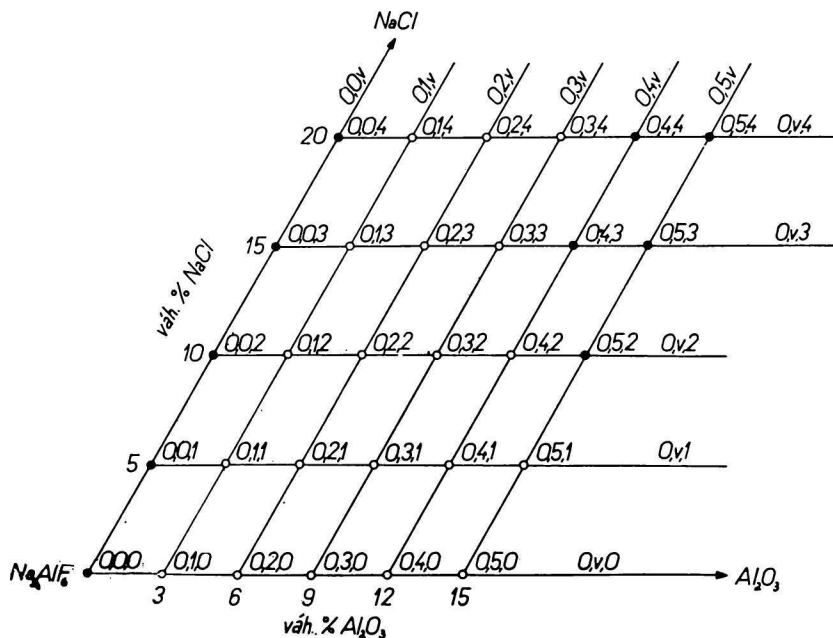
$$V_t = V_{20} 1,0268 [1 + 5,5 \cdot 10^{-5} (t - 900)]. \quad (3)$$

Na základe nameraných hodnôt sa zostrojila grafická závislosť objemu guľôčky od teploty. Pribeh tejto závislosti bol lineárny.

Aby sa mohla odhodnotiť presnosť merania, opakovala sa kalibrácia s použitím KCl a NaF. Maximálny rozdiel medzi zodpovedajúcimi hodnotami bol ca 0,2 %. Vzhľadom na to, že rozdiely medzi hodnotami odčítanými pri paralelných meraniach pri kalibrácii na NaCl sú menšie, možno hodnotu $\pm 0,2$ % považovať za chybu merania, čo je v dobrom súlade s údajmi literatúry [4].

Volba rezov a bodov

Vzhľadom na to, že z hľadiska výroby hliníka je významná oblasť vysokých koncentrácií kryolitu, volili sa ako hraničné koncentrácie zložiek 20 % NaCl a 15 % Al_2O_3 (všetky koncentrácie sú vyjadrené vo váhových %). V kryolitovom uhle koncentračného trojuholníka sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 —NaCl (obr. 2) sa viedli dve skupiny priamkových



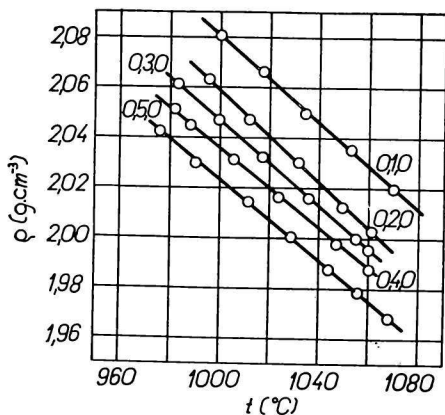
Obr. 2. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 —NaCl s vyznačením sledovaných priamkových rezov a bodov.

rezov. Priamkové rezy I. skupiny sú totožné s izokoncentrátami 0, 5, 10, 15 a 20 % NaCl, rezy II. skupiny zodpovedajú izokoncentrátam 0, 3, 6, 9, 12 a 15 % Al_2O_3 . Sledovali sa vzorky, ktorých figuratívne body sú priesečníkmi týchto dvoch skupín rezov. Vzorky, ktorých teplota primárnej kryštalizácie je vyššia než 1000°C (body označené plným čiernym krúžkom), sa nesledovali, pretože ležia v oblasti, ktorá nie je dôležitá z praktického hľadiska. Vzorky sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ (rez $0,0,v$) sa tiež nesledovali vzhľadom na to, že použitý kryolit obsahoval Al_2O_3 . Priamkové rezy a body sa označili podľa [15, 16].

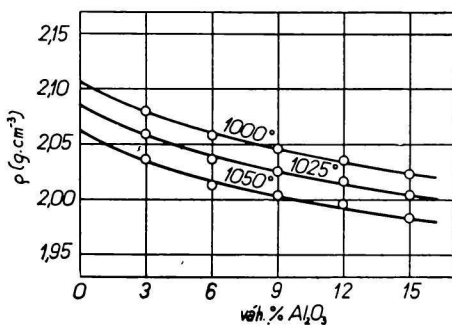
Pracovný postup

Chemikálie sa pred použitím žihali 2 hodiny pri 600°C . Navažovali sa na tarovacích váhach s presnosťou $\pm 0,02$ g. Celkový návažok bol 200 g. Kelímok s návažkom sa vložil do pece vyhriatej na ca 1100°C , kde sa vzorka rýchle roztavila. Po roztavení a premiešaní vzorky sa na misku analytických váh zavesil plavák a pec sa začala dvíhať, až kým sa nerozsvietila žiarovka indikačného kontaktu. Príkion pece sa znížil na ca 1,5 kW a začalo sa vlastné meranie. Rýchlosť chladnutia taveniny pri meraní bola $1,5\text{—}2^\circ\text{C}/\text{min}$. Guľôčka sa odvážila a vo chvíli, keď ručička váh prechádzala nulovou polohou, odčítala sa teplota na stupnici milivoltmetra. Nato sa zmenšilo závažie, vyvažujúce guľôčku, o 10 mg a postup sa opakoval. Meranie sa prerušilo pri teplote o 20°C vyššej, než bola teplota primárnej kryštalizácie sledovanej vzorky.

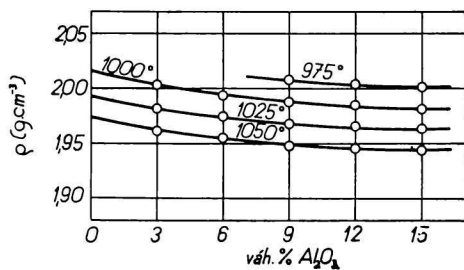
Na základe nameraných hodnôt sa vypočítala hustota taveniny zodpovedajúca jednotlivým teplotám podľa rovnice (1). Korekcia na povrchové napätie taveniny sa nebrala do úvahy vzhľadom na to, že povrchové napätie tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ je podľa [29] menšie než $150\text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$ a rozdiel medzi hodnotou vypočítanou podľa rovnice (1) a hodnotou korigovanou podľa [13] je menší než chyba merania (0,2 %). Pre jednotlivé vzorky sa zostrojila grafická závislosť $\rho = f(t)$. Na obr. 3 je znázornená závislosť hustoty od teploty pre jednotlivé vzorky priamkového rezu $0,v,0$ (sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$). Izotermy hustoty pri $1050, 1025, 1000$, resp. 975°C pre priamkové rezy (obr. 4—14) sa zostrojili na základe hodnôt interpolovaných pri týchto teplotách



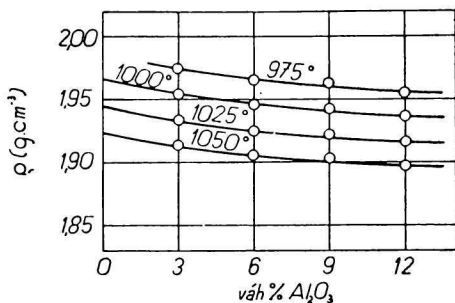
Obr. 3. Závislosť hustoty vzoriek sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ (priamkového rezu $0,v,0$) od teploty.



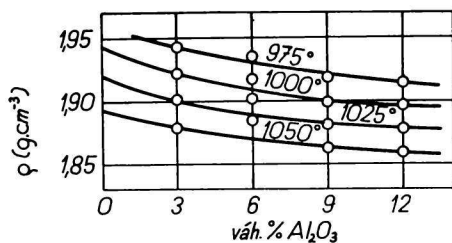
Obr. 4. Izotermy hustoty tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ (rezu $0,v,0$).



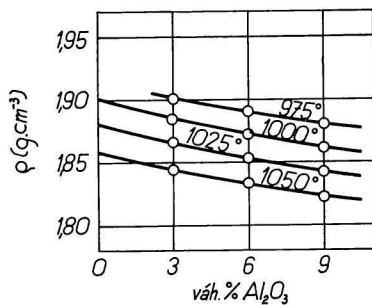
Obr. 5. Izotermie hustoty tavenín rezu 0,v,1.



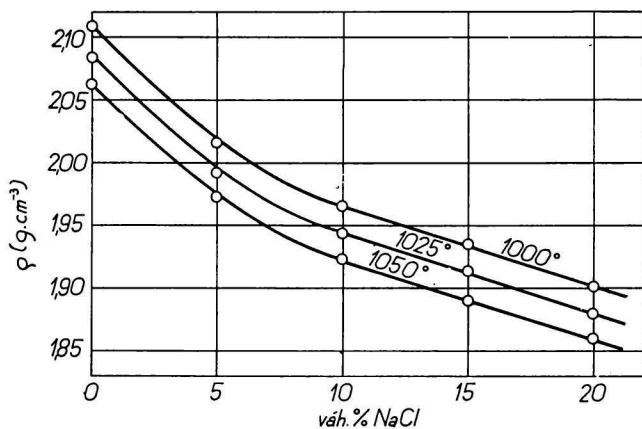
Obr. 6. Izotermie hustoty tavenín rezu 0,v,2.



Obr. 7. Izotermie hustoty tavenín rezu 0,v,3.



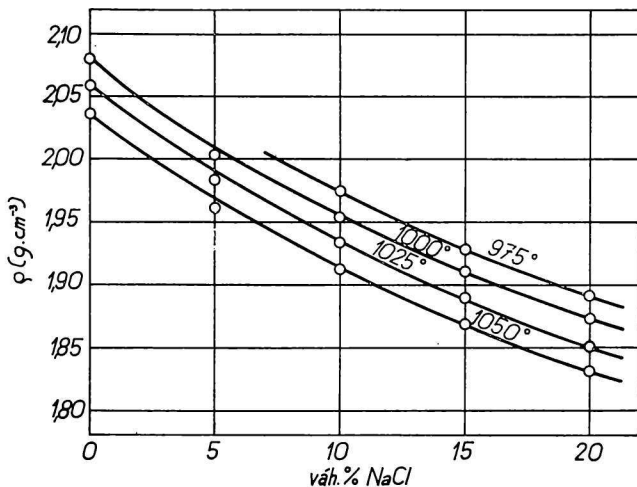
Obr. 8. Izotermie hustoty tavenín rezu 0,v,4.

Obr. 9. Izotermie hustoty tavenín sústavy Na_3AlF_6 — NaCl (rezu 0,0,v).

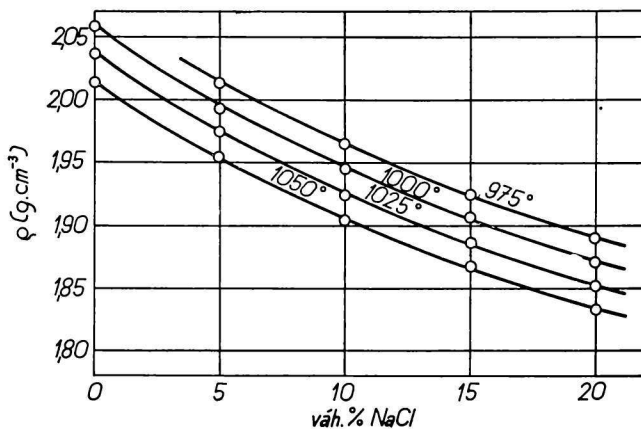
na zodpovedajúcich grafoch $\rho = f(t)$. Izotermy hustoty pre taveniny sústavy Na_3AlF_6 — NaCl (obr. 9) sa zostrojili na základe extrapolovaných hodnôt z izoteriem hustoty rezov $0, v, 0-0, v, 4$ (obr. 4—8). Vyhodnotením izoteriem hustoty pri 1000°C jednotlivých priamkových rezov sa zostrojil diagram hustoty tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — NaCl pri 1000°C (obr. 15).

Diskusia

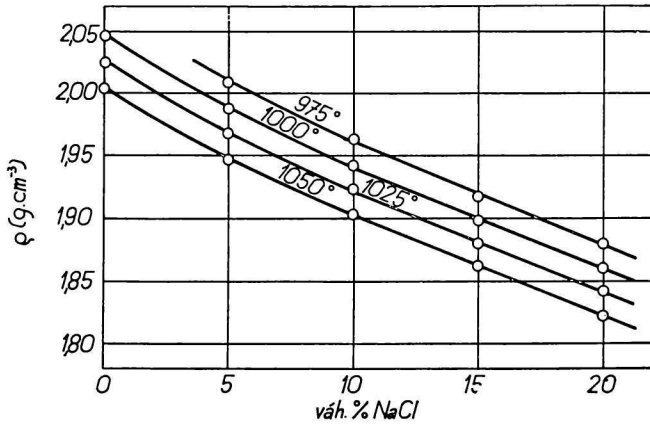
Na obr. 4 sú izotermy hustoty tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 . Hustote kryolitu pri 1000°C zodpovedá extrapolovaná hodnota $2,11\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Táto



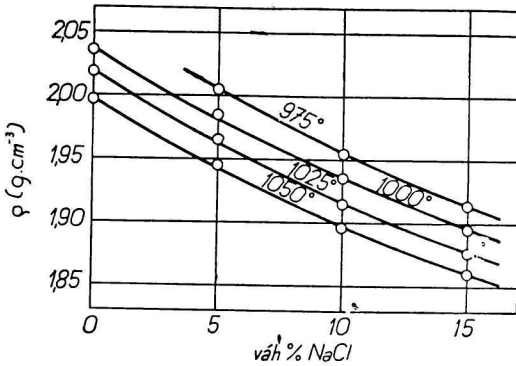
Obr. 10. Izotermy hustoty tavenín rezu $0, 1, v$.



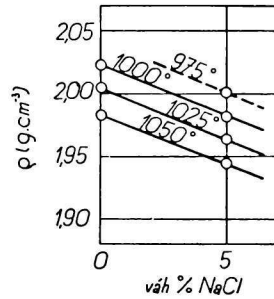
Obr. 11. Izotermy hustoty tavenín rezu $0, 2, v$.



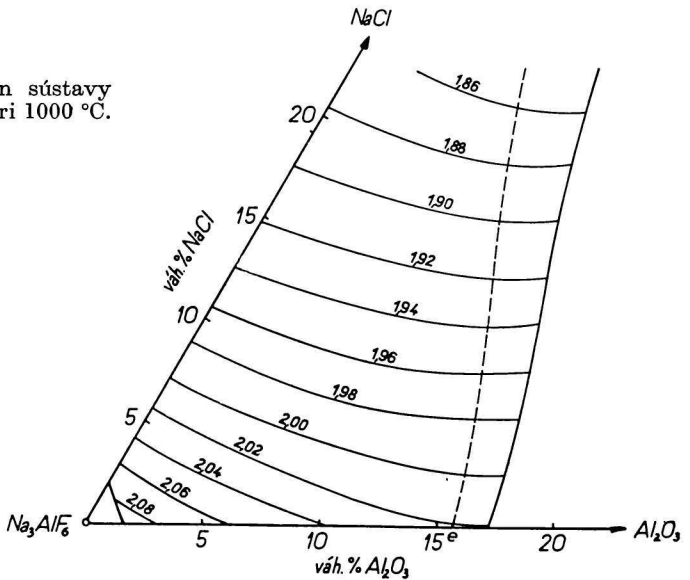
Obr. 12. Izotermy hustoty tavenín rezu 0,3,v.



Obr. 13. Izotermy hustoty tavenín rezu 0,4,v.



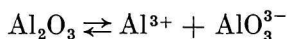
Obr. 14. Izotermy hustoty tavenín rezu 0,5,v.

Obr. 15. Hustota tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — NaCl pri 1000 °C.

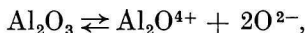
hodnota je v dobrom súlade s hodnotou $2,112 \text{ g cm}^{-3}$ v práci G. A. Abramova [4] a je vyššia než údaj $2,09 \text{ g cm}^{-3}$ v práci [26]. Hodnota udaná v práci [4] je pravdepodobne tiež extrapolovaná vzhľadom na to, že b. t. čistého kryolitu je vyšší než $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1004 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ podľa [12], $1009 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ podľa [22] a $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ podľa [4]). Bod topenia kryolitu ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) použitého v práci [26] nasvedčuje tomu, že kryolit obsahoval pravdepodobne prímes Al_2O_3 .

Vplyv teploty na hustotu tavenín rôzneho zloženia možno vyhodnotiť na základe grafov $\rho = f(t)$ (obr. 3). Z grafov je zrejmé, že hustota tavenín sa so stúpajúcou teplotou znižuje a že táto závislosť je v sledovanom rozmedzí teplôt lineárna podobne ako pri čistých látkach.

V sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ hustota tavenín klesá so stúpajúcou koncentráciou Al_2O_3 . Namerané hodnoty sú v dobrom súlade s hodnotami, uvedenými v práci [4]. V sledovanej koncentračnej oblasti má závislosť $\rho = f(c_{\text{Al}_2\text{O}_3})$ monotónny charakter. Zníženie hustoty vplyvom prísady kyslíčnika hlinitého možno podľa A. I. Belajeva [7] vysvetliť zmenou štruktúry taveniny. Štruktúra roztaveného kryolitu pri teplotách blízkych bodu topenia je podobná ako v tuhom stave. V tavenine sú katióny Na^+ a relatívne veľmi stále oktaedrické anióny AlF_6^{3-} , ktoré sú len v malej miere disociované podľa schémy $[\text{AlF}_6]^{3-} \rightleftharpoons [\text{AlF}_4]^- + 2\text{F}^-$ [9, 23] (disociačná konštanta pri teplote $1152 \text{ }^\circ\text{C}$ $K = 6,027 \cdot 10^{-2}$). Problémy súvisiace s rozpúšťaním Al_2O_3 v kryolite nie sú zatiaľ vyriešené. Podľa [7] vznikajú pri rozpúšťaní Al_2O_3 komplexné ióny AlO_2^- , AlO^+ , príp. AlO_3^{3-} . Podľa prác [11, 21] sú v tavenine prítomné komplexné oxydofluoridové anióny (napr. $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$ a $\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{O}_2^{9-}$). V práci [10] sa predpokladá vznik komplexných aniónov všeobecného vzorca $\text{Al}_x\text{F}_y\text{O}_z^{(y+2z-3x)-}$. Podľa tejto práce je málo pravdepodobný vznik aniónov O^{2-} , príp. AlO_2^- . Niektorí autori [4, 24] popierajú možnosť vzniku komplexných aniónov obsahujúcich súčasne fluór a kyslík. Podľa práce [4] Al_2O_3 disociuje podľa schémy



V práci [24] sa možnosť existencie iónu Al^{3+} v kryolitových taveninách vylučuje a predpokladá sa disociácia Al_2O_3 podľa jednej z týchto schém:



prípadne



Zníženie hustoty kryolitu vplyvom prísady Al_2O_3 vysvetľuje A. I. Belajev [7] „zriadením“ pôvodnej štruktúry kryolitu vznikajúcimi komplexnými aniónmi AlO_2^- a AlO^+ o veľkom objeme. Táto hypotéza nie je zrejme vyčerpávajúca. Pri vysvetľovaní zmeny hustoty tavenín tejto sústavy v závislosti od zloženia nemožno považovať za jediný určujúci faktor zmenu doteraz nevyjasnenej štruktúry.

Treba brať do úvahy, že hustota tavenín o rôznom zložení sa porovnáva pri konštantnej teplote. Sústava $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ je jednoduchá eutektická sústava [4, 19, 22]. So zvyšujúcou sa koncentráciou Al_2O_3 v tavenine bude až do ca 15 % Al_2O_3 (eutektikum) klesať teplota primárnej kryštalizácie tavenín tejto sústavy, čiže teplota, pri ktorej sa porovnávajú hustoty jednotlivých vzoriek, bude sa vzhľadom na teplotu primárnej kryštalizácie relatívne zvyšovať. Tento fakt nemožno pri posudzovaní vplyvu prísad na hustotu zanedbať.

Z vyhodnotenia izoteriem hustoty tavenín priamkových rezov typu θ, c, v (obr. 9—14) a diagramu hustoty tavenín kryolitového uhla sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ je zrejmé, že prísada NaCl znižuje hustotu kryolitových tavenín. Pôvodné štruktúrne zložky taveniny sa po pridaní NaCl nemenia, keďže chlorid sodný nereaguje s kryolitom [6]. Vzhľadom na to by sa dalo predpokladať, že hustota tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ (obr. 9) sa bude riadiť pravidlom aditivity. Zistilo sa však, že hustota týchto tavenín je nižšia. Veľký vplyv NaCl na zníženie hustoty možno vysvetliť ako dôsledok súčasného pôsobenia dvoch faktorov: vnesenia nových iónov o veľkom polomere (Cl^-), ktoré „zriedujú“ taveninu, a zníženia teploty primárnej kryštalizácie kryolitových tavenín so stúpajúcou koncentráciou NaCl.

Prísada NaCl znižuje hustotu tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ v celej sledovanej oblasti, pričom vplyv NaCl je výraznejší v oblasti nižších koncentrácií Al_2O_3 (obr. 15). Naproti tomu pri zvyšovaní koncentrácie Al_2O_3 v taveninách o konštantnom pomere koncentrácií $\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{NaCl}$ prechádza hustota minimom, ktoré je približne na čiare sekundárnej kryštalizácie $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ [19] (na obr. 15 je vyznačená prerušovanou čiarou). Možno predpokladať, že zvýšenie hustoty pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie Al_2O_3 je dôsledkom prudkého zvyšovania teploty primárnej kryštalizácie Al_2O_3 .

Z výsledkov práce vyplýva, že prísada NaCl znižuje tak hustotu roztaveného kryolitu, ako aj hustotu tavenín základnej sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$, čo je výhodné z hľadiska výroby hliníka. Pre posúdenie možnosti jeho použitia ako prísady do elektrolytu, prípadne jeho optimálnej koncentrácie bude treba určiť vplyv prísady chloridu sodného na ďalšie parametre dôležité z hľadiska výroby.

Súhrn

Zostrojil sa diagram závislosti hustoty tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ od zloženia pri teplote 1000 °C. Potvrdilo sa, že v sledovanej oblasti sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ hustota taveniny klesá so stúpajúcou koncentráciou Al_2O_3 . Zistilo sa, že prísada NaCl do tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ znižuje hustotu. Toto zníženie možno považovať za dôsledok vnesenia iónov Cl^- o veľ-

kom polomere do taveniny a znižovania teploty primárnej kryštalizácie tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ v sledovanej koncentračnej oblasti pri zvyšovaní koncentrácie chloridu sodného.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ,
ВАЖНЫХ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (VIII)
ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

К. Матиашовски, А. Ясова, М. Малиновски

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук, Братислава
Кафедра неорганической химии Естественного факультета Университета имени
Коменского, Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Была построена диаграмма зависимости плотности расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ от состава при температуре 1000°C . Было подтверждено, что в исследуемой области системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ плотность расплавов падают при повышении концентрации Al_2O_3 . Было определено, что прибавкой NaCl в расплав системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ плотность резко понижается. Понижение плотности можно считать как следствие вноски Cl^- ионов с великим радиусом в расплав и понижения температуры первичной кристаллизации расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ в исследованной концентрационной области при повышении концентрации NaCl .

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE EINIGER VOM GESICHTSPUNKT
DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER SYSTEME (VIII)
DICHTE DER SCHMELZEN DES SYSTEMS $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

K. Matiašovský, A. Jászová, M. Malinovský

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

Lehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Das Diagramm der Abhängigkeit der Schmelzendichte von der Zusammensetzung des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ wurde für die Temperatur 1000°C konstruiert. Es wurde bestätigt, dass die Dichte der Schmelzen in dem untersuchten Gebiet des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ mit der zunehmenden Konzentration von Al_2O_3 herabsinkt. Es konnte festgestellt werden, dass der Zusatz von NaCl in die Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ die Dichte wesentlich erniedrigt. Es wird angenommen, dass die Erniedrigung der Dichte einerseits auf die Einführung von Cl^- -Ionen mit relativ grossem Radius in die Schmelze, und andererseits auf die Erniedrigung der Temperatur der primären Kristallisation von Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ im untersuchten Konzentrationsbereich bei zunehmender NaCl -Konzentration, zurückzuführen ist.

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., *Legkije metally* **11**, 29 (1936).
2. Abramov G. A., *Trudy LPI, Razdel metallurgii* **1**, 49 (1939).
3. Abramov G. A., Kozunov P. A., *Trudy LPI, Razdel metallurgii* **1**, 60 (1939).
4. Abramov G. A., Vetukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*. Metallurgizdat, Moskva 1953.
5. Beľajev A. I., *Elektrolit aluminijevych vann*. Metallurgizdat, Moskva 1961.
6. Beľajev A. I., Firsanova L. A., Akopova M. G., *Fizičeskaja chimija rasplavlennych solej i šlakov. Trudy vsesojuznogo soveščanija po fizičeskoj chimii rasplavlennych solej i šlakov*, 88. Metallurgizdat, Moskva 1962.
7. Beľajev A. I., Žemčužina J. A., Firsanova L. A., *Fizičeskaja chimija rasplavlennych solej*, 80. Metallurgizdat, Moskva 1957.
8. Brunner E., *Z. anorg. Chem.* **38**, 350 (1904).
9. Brynestad J., Grjotheim K., Urnes S., *Z. Elektrochem.* **63**, 707 (1959).
10. Brynestad J., Grjotheim K., Grönvold F., Holm J. L., Urnes S., *Discussions Faraday Soc.* **32**, 90 (1961).
11. Förland T., Storegraven H., Urnes S., *Z. anorg. allgem. Chem.* **279**, 203 (1955).
12. Foster P. A., Jr., *J. Phys. Chem.* **61**, 1005 (1957).
13. Jaeger F. M., *Z. anorg. allgem. Chem.* **101**, 1 (1917).
14. Lundina Z. F., *Trudy VAMI* **13**, 5 (1936).
15. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 529 (1961).
16. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 617 (1961).
17. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).
18. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 258 (1960).
19. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 551 (1960).
20. Panebianco B., *La metallurgia Italiana* **52**, 531 (1960).
21. Pazuchin V. A., *Uspechi chim.* **21**, 313 (1952).
22. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., *J. Electrochem. Soc.* **102**, 648 (1955).
23. Rolin M., Bernard M., *Bull. soc. chim. France* **1962**, 429.
24. Rolin M., Bernard M., *Bull. soc. chim. France* **1962**, 939.
25. Strelec Ch. L., Desjatnikov O. G., *Ž. prikl. chim.* **28**, 201 (1955).
26. Václavík E., Beľajev A. I., *Metallurgija i tehnologija cvetnych metallov, geologija i gornoje delo*, 163. *Sbornik naučnych trudov No 27. Moskovskij institut cvetnych metallov i zolota im. M. I. Kalinina*. Metallurgizdat, Moskva 1957.
27. Václavík E., Beľajev A. I., *Ž. neorg. chim.* **3**, 1044 (1958).
28. Vajna A., *Alluminio* **19**, 541 (1950).
29. Vajna A., *Alluminio* **20**, 29 (1951).

Do redakcie došlo 15. 4. 1963

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., ČSAV, Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Anna Jászová, Katedra anorganickéj chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.

Doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickéj technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.