

Neuere Forschungsergebnisse in der Theorie der Aluminiumelektrolyse*

K. GRJOTHEIM, C. KROHN

Institut für anorganische Chemie der Norwegischen Technischen Hochschule, Trondheim

Für die Deutung der Ergebnisse der Aluminiumelektrolyse stehen im Vordergrund mehrere Probleme. Eines ist die Struktur des Elektrolytbades, die auf der Basis der Struktur der reinen Kryolithschmelze diskutiert wird. Die Reaktionen, die an den Elektroden stattfinden, sind noch nicht ganz erklärt worden. Ein Problem, welches die Vorgänge an der Kathode betrifft, ist der Potentialunterschied zwischen den Metallen Natrium und Aluminium in der Schmelze. Die sekundären Anodenvorgänge, die gewöhnlicherweise als Ursachen der niedrigen Stromausbeute bei der Aluminiumerzeugung angesehen werden, werden auch im folgenden diskutiert.

I. Einleitung

Im Jahre 1886 erfanden Hall und Héroult unabhängig voneinander den elektrolytischen Prozeß für die Aluminiumherstellung, der auf einer Reduktion des in einer Schmelze von Kryolith gelösten Aluminiumoxids beruht. Dieser Prozeß wird noch immer im wesentlichen unverändert gebraucht, obwohl bedeutende technische Verbesserungen erzielt worden sind.

Für die theoretischen Überlegungen steht noch eine Reihe ungelöster Probleme offen, die mit dem Prozeß verbunden sind. Eines, das für den ökonomischen Aspekt am bedeutendsten ist, ist der Mechanismus der Nebenreaktionen, die die Effektivität des Prozesses stark beeinflussen. Ein anderes Problem von grundsätzlicher Natur für die Deutung der kathodischen Vorgänge bei der Aluminiumelektrolyse ist der galvanische Potentialunterschied zwischen den beiden Metallen Natrium und Aluminium in einer Kryolithschmelze. Um einen eingehenden Einblick in den Aluminiumprozeß zu bekommen, ist es auch von entscheidender Bedeutung, die Struktur der Kryolithschmelze und der geschmolzenen Kryolith-Tonerdemischungen in befriedigender Weise zu kennen. Alle diese Probleme werden im folgenden diskutiert.

II. Die Struktur des Elektrolyten

Bei der technischen Aluminiumelektrolyse wird bekanntlich als Elektrolyt eine Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith verwendet.

* Vorgetragen auf dem I. tschechoslowakischen Symposium über die Problematik der Aluminiumerzeugung, in Smolenice, ČSSR, am 7.—9. Juni 1966.

Ein geeigneter Ausgangspunkt für eine Diskussion über die Struktur dieses Elektrolytes ist die Betrachtung des Zweikomponentensystems $\text{NaF}-\text{AlF}_3$.

A. Das System $\text{NaF}-\text{AlF}_3$

Ein revidiertes Phasendiagramm dieses Systems ist in Abb. 1 gezeigt [1, 2]. Es werden von den Komponenten NaF und AlF_3 zwei Verbindungen gebildet, nämlich Kryolith, Na_3AlF_6 , der sehr stabil ist und kongruent schmilzt, und die inkongruent schmelzende Verbindung Chiolith, $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$. (Auch eine dritte Verbindung, NaAlF_4 , die aber in der festen Phase instabil ist, existiert in diesem System.) Die hohe Stabilität des Kryoliths wird dadurch bestätigt, daß seine Bildungsenthalpie aus drei Mol Natriumfluorid und einem Mol Aluminiumfluorid sich auf etwa 20 kcal beläuft.

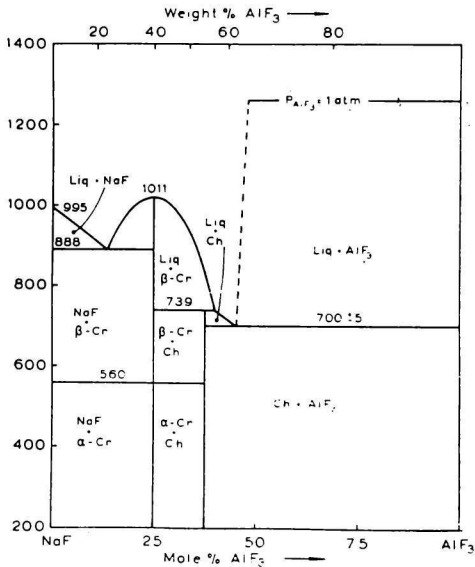
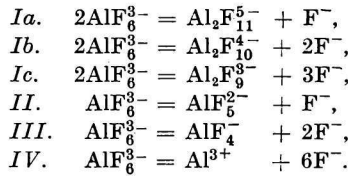


Abb. 1. Revidiertes Phasendiagramm des Systems $\text{NaF}-\text{AlF}_3$.

Cr = Kryolith, Ch = Chiolith.

Mittels Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen in geschmolzenem NaF durch Na_3AlF_6 -Zusätze haben J. Brynestad et al. [3] gezeigt, daß eine Kryolithschmelze hauptsächlich als eine Mischung von Na^+ und AlF_6^{3-} -Ionen zu betrachten ist. Aus der Tatsache, daß die Kryolithkurve im Phasendiagramm beim Maximum eine horizontale Grenztangente aufweist, folgt auf Grund thermodynamischer Überlegungen, daß Kryolith beim Schmelzen etwas dissoziiert. Diese sekundäre Dissoziation scheint aber ziemlich gering zu sein. Die folgenden Modelle für diese Dissoziation werden in der Literatur vorgeschlagen:



J. Brynestad [4] hat eine einfache Methode für eine theoretische Behandlung solcher Dissoziationsgleichgewichte entwickelt. Auf der Grundlage der obengenannten Modelle sind nach der Methode von Brynestad Berechnungen durchgeführt worden.

Wenn man die berechneten Liquiduskurven mit den experimentell bestimmten vergleicht und auch die Struktur des Modells in jedem Fall berücksichtigt, können die ersten vier der obigen Modelle vernachlässigt werden. Weiter mag geschlossen werden, daß die Dissoziation am einfachsten mittels des Modells *III* beschrieben wird.

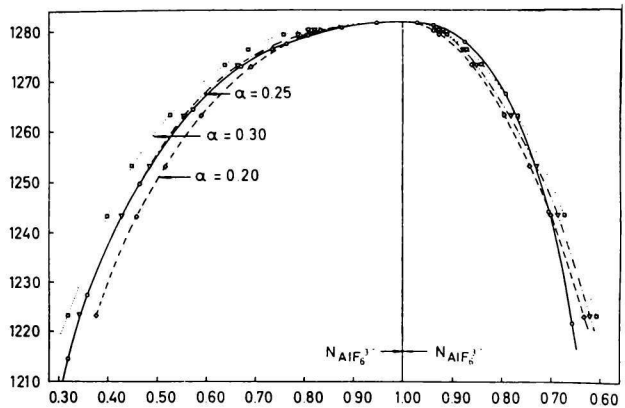


Abb. 2.
Dissoziationsschema *III*.
Gestrichelte Linien sind
berechnete Kurven.

Die Ergebnisse der Berechnungen für das Modell *III* sind in Abb. 2 graphisch wiedergegeben. Entsprechende Kurven für die anderen Modelle wurden in einer früheren Arbeit veröffentlicht [1]. In der Abb. 2 sind Kurven für mehrere angenommene Werte für den Dissoziationsgrad des reinen Kryoliths eingezeichnet, so daß man einen Eindruck über die Empfindlichkeit der Resultate hinsichtlich einer Änderung des Dissoziationsgrades erhalten kann.

G. J. Landon und A. R. Ubbelohde [5] haben aus Untersuchungen über die chemische Bindung in $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ -Schmelzen auch den Schluß gezogen, daß geschmolzener Kryolith nach dem Modell *III* dissoziiert. Dieses wird auch durch Dampfdruck-, Leitfähigkeits- und Dichtemessungen [6] bestätigt.

Obwohl die verschiedenen Forscher nicht ganz in dem genauen Wert des

Dissoziationsgrades übereinstimmen, variieren die Werte der Dissoziationskonstanten nur zwischen 0,03 und 0,09. Nach dem heutigen Stand der Kenntnisse darf die partielle Dissoziation des geschmolzenen Kryoliths zu Tetrafluoralumination und Fluoridion als wohl begründet gelten.

B. Na_3AlF_6 — Al_2O_3 -Schmelzen

Für den Aluminiumelektrolysebetrieb ist es von größtem Interesse zu wissen, welche Strukturelemente durch Zugabe von Aluminiumoxid in der Schmelze auftreten.

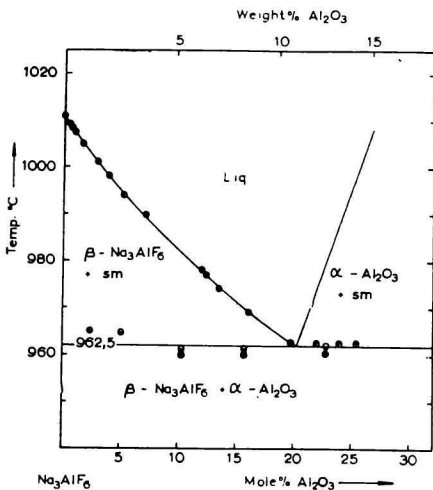


Abb. 3. Die Kryolithseite des Phasendiagramms Na_3AlF_6 — Al_2O_3 .

Neuere Phasenuntersuchungen unter Anwendung thermischer, mikroskopischer und röntgenographischer Methoden in Verbindung mit Dichtemessungen haben eindeutig gezeigt, daß Kryolith beim Gleichgewicht Aluminiumoxid in fester Lösung nicht aufzunehmen vermag. Das neu aufgenommene Phasendiagramm [2], das in der Abb. 3 gezeigt ist, ist für eine Berechnung der Strukturelemente verwendet worden. Die Verhältnisse sind hier um vieles komplizierter als im reinen Kryolith. Es herrschen noch immer beträchtliche Meinungsverschiedenheiten über die Natur der sauerstoffhaltigen Strukturelemente in Kryolith-Aluminiumoxid-Schmelzen. Mehrere bestimmte, komplexe Ionen sind als wesentlich in diesem System vorgeschlagen worden. Sie sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Einige dieser Vorschläge müssen als bloße Vermutungen angesehen werden.

Gefrierpunktserniedrigungsmessungen im geschmolzenen Kryolith durch Zugabe von Al_2O_3 bzw. NaAlO_2 [2] geben einige Auskünfte. Diese zeigen, daß die Zugabe einer Einheit von NaAlO_2 zwei Einheiten „fremder“ Partikel

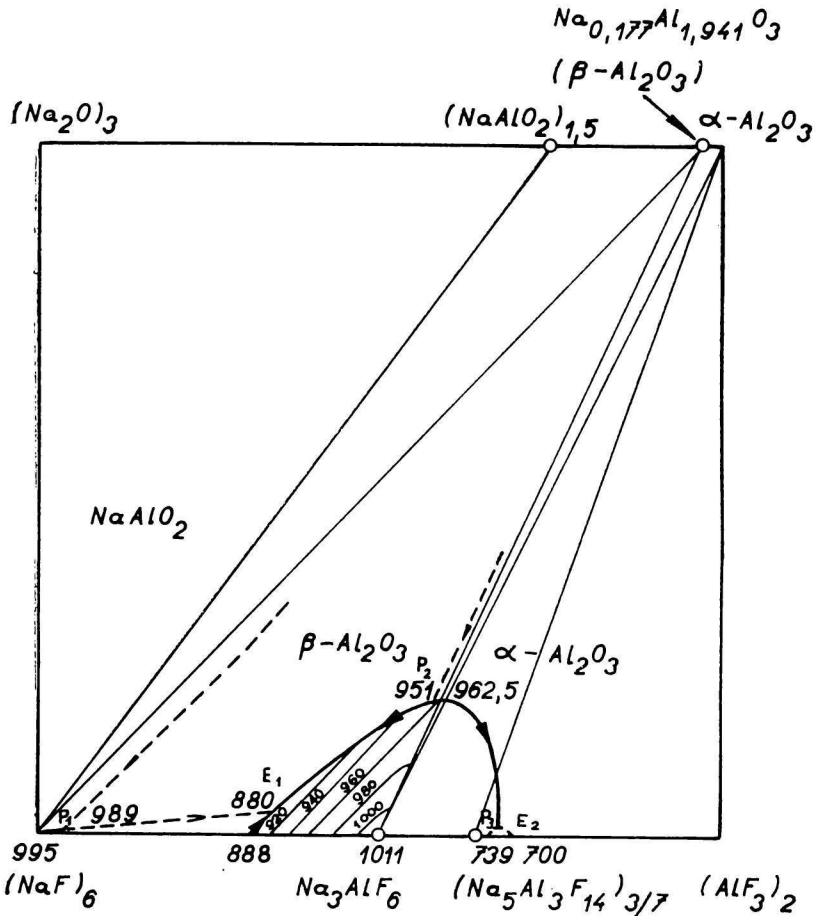


Abb. 4. Phasendiagramm des ternären, reziproken Systems NaF—AlF₃—Al₂O₃—Na₂O. Gestrichelte Linien sind angenommene Kurven.

in der Schmelze erzeugt und daß damit das Vorhandensein des AlO_2^- -Ions in der Schmelze widerlegt wird. Es ist auch gefunden, daß bei geringen Zugaben, eine Einheit von Al_2O_3 drei Einheiten fremder Partikel schafft. Dies bringt die Vermutung nahe, daß Partikel mit einzelnen Sauerstoffionen für die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung in der verdünnten Kryolith-Lösung verantwortlich sind. Die Zahl der Fluorionen dieser Komplexe und die Anomalität der Gefrierpunktserniedrigung bei höheren Konzentrationen ist noch unerklärt.

Die Liquidusfläche des Phasendiagramms für das ternäre System NaF—AlF₃—Na₂O—Al₂O₃ ist teilweise von J. L. Holm [2] festgelegt worden

(Abb. 4); Man sieht aus dem Diagramm, daß die maximale Löslichkeit von Aluminiumoxid im Temperaturgebiet von 960 bis 1000 °C mit der Zusammensetzung $\text{NaF} : \text{AlF}_3 = 3 : 1$ (Na_3AlF_6) übereinstimmt.

Tabelle 1

Vorgeschlagene Komplexionen im geschmolzenen System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$

	Literatur
$\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4^{2-}$	V. D. Treadwell [7]
AlOF_3^-	E. Grünert [8], J. Brynestad et al. [9]
AlOF_4^-	E. Grünert [8], J. Brynestad et al. [9]
$\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$	M. M. Fréjaques [10]
AlOF_2^-	J. E. Boner [11]
AlO_2^-	J. E. Boner [11], M. Rolin [12], P. A. Foster, Jr., W. B. Frank [13]
AlO^+	M. Rolin [12]
$\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$	T. Förland et al. [14]
$\text{Al}_3\text{F}_{14}\text{O}_2^{3-}$	V. A. Pasukhin [15]
Al^{3+}	G. A. Abramov et al. [16]
AlO_3^{3-}	G. A. Abramov et al. [16], A. J. Beljajev et al. [17]
$\text{Al}_x\text{F}_y\text{O}_z^{(y+2z-3x)-}$	J. Brynestad et al. [9]
$\text{AlO}_x\text{F}_y^{(2x+y-3)-}$	
Al_2O^{4-}	M. Rolin, M. Bernard [18]
O^{2-}	
$\text{Al}_2\text{OF}_x^{4-x}$	T. Förland [14]
AlOF_x^{1-x} ($x = 3, 5$)	K. Grjotheim et al. [19]

III. Reaktionen an den Elektroden

A. Die Kathodenvorgänge

Es gibt folgende Möglichkeiten für die Kathodenreaktion: entweder wird Aluminium direkt an der Kathode reduziert oder ist das Natrium das edlere Metall und es reagiert sekundär mit den Aluminiumionen. Auch der Fall ist möglich, daß das Natrium an der Aluminiumkathode eine so hohe Überspannung hat, daß Aluminium primär abgeschieden wird, obwohl Natrium das edlere Metall ist. Zur weiteren Klärung dieser Fragen sind in unserem Institut verschiedene Untersuchungen gemacht worden.

Einige einfache Laboratoriumversuche haben bewiesen, daß der Natriumdampf tatsächlich das Aluminium in festem Kryolith bei 900 °C reduziert.

Thermodynamische Überschlagsberechnungen zeigen, daß man Natriumgas von 1 Atm Druck nur mit Aluminium und beinahe reinem Natriumfluorid erwarten kann.

Es ergibt sich aus thermodynamischen Berechnungen und experimentellen Ergebnissen, daß das Gleichgewicht

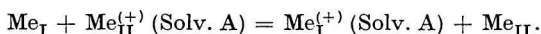


ganz nach der linken Seite verschoben ist. Hieraus ist zu schließen, daß Natriumgas von 1 Atm Druck unmöglich durch die Reaktion zwischen metallischem Aluminium und einer Kryolithschmelze bei 1000 °C gebildet werden kann.

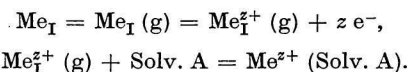
Zur weiteren Klärung dieses Problems sind einige galvanische Elemente mit geschmolzenen Fluoridelektrolyten gemessen worden. Im geschmolzenen Eutektikum von NaF—KF wurde die folgende Spannungsreihe gefunden:



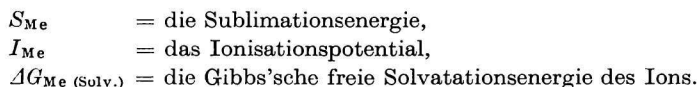
Von der klassischen Thermodynamik wissen wir, daß die relative Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe mit der Änderung der Gibbs'schen Freien Energie durch folgende Reaktion in Zusammenhang steht:



Solv. A repräsentiert das Lösungsmittel, auf das sich die Spannungsreihe bezieht. Diese Reaktion kann in zwei Reaktionen aufgegliedert werden:



Der Platz eines Metalles in der Spannungsreihe hängt dann von den folgenden energetischen Größen ab:



Die zwei Größen S_{Me} bzw. I_{Me} sind von dem Lösungsmittel unabhängig. Deshalb gibt ein Vergleich der Normalpotentiale eines Metalls von zwei Spannungsreihen Auskünfte über die relative Solvatisierung der Metalle.

Die oben genannte Spannungsreihe in gemischten Fluoriden enthält kein Natrium. Die Ursache dafür ist, daß es uns noch nicht gelungen ist, eine Natriumelektrode für Fluoride bei höheren Temperaturen zu entwickeln. Doch haben wir jetzt eine Natriumelektrode für geschmolzene Chloride, auf die wir große Hoffnungen setzen.

Die Überspannung für Abscheidung von Natrium an einer flüssigen Aluminiumkathode ist bei R. Piontelli und G. Montanelli [20] gemessen worden. Sie schien kleiner als 0,1 Volt zu sein. Weiter sind indirekte Messungen des Potentialunterschiedes zwischen Natrium und Aluminium in geschmolzenem Kryolith von M. Feinleib und F. Porter [21] durchgeführt worden, mit

dem Resultat, daß Aluminium um etwa 0,2 Volt edler als Natrium war. Diese experimentellen Resultate stimmen größenordnungsmäßig gut mit unseren thermodynamischen Berechnungen überein.

Obwohl eine direkte Messung mit einer Natriumelektrode gegen eine Aluminiumelektrode in geschmolzenem Kryolith bis jetzt nicht ausgeführt worden ist, kann mit Bestimmtheit gesagt werden, daß Aluminium sowohl in einer Kryolithschmelze als auch in dem gemischten Fluorid-Oxid-Milieu der technischen Aluminiumelektrolyse tatsächlich edler als Natrium ist. Infolgedessen ist es wahrscheinlich, daß bei normalen Elektrolysevorgängen Aluminium direkt aus einem Aluminium-Komplex kathodisch abgeschieden wird.

B. Anoden-Reaktionen und sekundäre Reaktionen

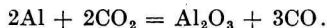
Beim Gebrauch einer Kohleanode, wie sie beim technischen Prozeß benutzt wird, sollte man aus thermodynamischen Gründen auf Grund des Boudouart-Gleichgewichts erwarten, daß das Anodengas aus etwa 99 % CO besteht. Doch wird dieses Gleichgewicht während der Elektrolyse nicht erreicht. T. G. Pearson und I. Waddington [22], und auch andere Forscher haben nachgewiesen, daß tatsächlich CO₂ als primäres Anodenprodukt gebildet wird.

Die totale Reaktion beim Aluminiumprozeß ist daher:



Die ziemlich hohe anodische Überspannung scheint daher zu kommen, daß sich an der Oberfläche der Anode eine Art von C_xO_y-Komplexen bildet. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Bildung dieses Komplexes von physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schmelze abhängt, weil keine Überspannung gegen eine Platinelektrode beobachtet wird.

Bei normaler Elektrolyse entsteht an der Kohleanode eine Gasmischung, die 70—90 % CO₂ und 10—30 % CO enthält. Es ist anzunehmen, daß der CO-Gehalt des Anodengases sich durch Reaktion zwischen dem Aluminium und dem Kohlendioxid gemäß folgender Gleichung bildet:



Der bekannte Ausdruck für die Stromausbeute:

Stromausbeute = $1/2(\text{CO}_2 \text{ \% des Anodengases}) + 50$ ist von der oben genannten Reaktion abgeleitet.

Von grundsätzlicher Bedeutung für die Stromausbeute des technischen Prozesses sind die oben erwähnten, sekundären Reaktionen zwischen dem Anodengas und dem reduzierten Metall. Wenigstens zwei verschiedene Reaktionsarten scheinen prinzipiell möglich:

a) Das aufgelöste Metall im Elektrolyt reagiert mit dem Gas nahe der Anode, oder

b) das Gas ist zu einem gewissen Grad in der Schmelze aufgelöst und durch Diffusion und Konvektion an die Oberfläche der flüssigen Aluminium-Kathode gebracht, wo die Reaktion stattfindet.

Obwohl beide Möglichkeiten zu der Reaktion beitragen mögen, scheint das erste Schema wahrscheinlicher. Aus den neuesten Messungen, die in unseren Laboratorien über die Löslichkeit von CO_2 in geschmolzenen Salzen [23] durchgeführt wurden, haben wir den Schluß gefaßt, daß es sehr wahrscheinlich ist, daß der Transport des Metalls zur Kathode, der durch die starke Konvektion des Elektrolyten in den technischen Zellen bedingt ist, die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Außerdem muß die Reaktion in nächster Nähe der Anode stattfinden.

Mögliche Wege zur Verbesserung der Stromausbeute müssen dementsprechend die Konvektion des Elektrolyten und die Löslichkeit des Metalls im Elektrolyten verringern.

IV. Der Einfluß der Zusätze auf die Eigenschaften des Elektrolyten

Einige der fundamentalen Probleme der gegenwärtigen technischen Aluminiumelektrolyse, wie der ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten, der Anodeneffekt und die Löslichkeit des Metalls, sind direkt mit der Zusammensetzung des Elektrolyten verbunden. Verbesserungen können durch Gebrauch verschiedener Zusätze zum Elektrolyt erzielt werden.

Ein „idealer“ Zusatz muß vier grundsätzliche Erfordernisse erfüllen:

a) Er darf keine Kationen, die edler als Aluminium sind, enthalten.

b) Er darf nicht zu hygroskopisch sein, er muß thermisch stabil unter den Bedingungen der Elektrolyse sein und er darf nicht unter Bildung von flüchtigen Substanzen oder Substanzen, die in der Schmelze unlöslich sind, reagieren.

c) Er darf nicht zu ernstlichen Schwierigkeiten beim Betrieb der Zelle führen, wie z. B. zur Steigerung der Krustenstärke.

d) Sein Preis muß akzeptabel sein.

Weiterhin muß er die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Elektrolyten, die vom technischen Gesichtspunkt her wichtig sind, verbessern. Diese Forderungen sind:

1. Er sollte eine Senkung des Schmelzpunktes des Elektrolyten herbeiführen und gleichzeitig die Löslichkeit des Aluminiumoxids so wenig wie möglich herabsetzen.

2. Er sollte das spezifische Gewicht des Elektrolyten verringern, um den

Unterschied im spezifischen Gewicht zwischen dem Elektrolyten und dem Aluminium zu steigern.

3. Er sollte die Grenzflächenspannung an der Grenzfläche Aluminium/Elektrolyt steigern, um die physikalische Löslichkeit des Metalls im Elektrolyt herabzusetzen.

4. Er sollte die chemische Löslichkeit des Metalls im Elektrolyten senken.

5. Er sollte die Benetzung der Kohle durch den Elektrolyt verbessern.

6. Er sollte die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten steigern.

Der Einfluß einer variierenden Viskosität des Elektrolyten bleibt ungewiß. Ein Abnehmen der Viskosität ist einerseits mit einer Zunahme der Diffusion und daher mit einer Zunahme des Transportes von Aluminium in die unmittelbare Nähe der Anode verbunden. Andererseits macht eine hohe Viskosität die Separierung der Kohlepartikel schwierig und führt auch zu einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit.

Keine der untersuchten Zusätze erfüllen alle diese Bedingungen. In Tab. 2 ist qualitativ der Einfluß verschiedener aktueller Zusätze zusammengefasst.

Tabelle 2

+	brauchbar	0	kein Einfluß	—	unbrauchbar
++	gut			---	schlecht
+++	sehr gut			----	sehr schlecht

Zusatz	Preis	Flüchtigkeit	Hygroskopisch	Einfluß auf physikalisch-chemische Eigenschaften						
				Gefrierpunkts-erniedrigung	Spezifisches Gewicht	Viskosität	Oberflächen-spannung	Grenzflächen-spannung Al/schm.	Benetzungs-randwinkel	Elektrische Leitfähigkeit
LiF	—	+	nein	++	+	?	?	+	+	+
NaF		++	nein	+	0	0	—	?	++	++
BeF ₂		—	ja	+++	++	?	?	+++	—	—
MgF ₂		+++	nein	++	—	?	?	++	0	—
CaF ₂		+++	nein	++	—	—	—	+	0	—
BaF ₂		+++	nein	++	—	?	?	+	+	?
AlF ₃		—	nein	+	++	++	++	++	0	—
NaCl	+++	* —	ja	++	+++	++	+	—	++	++
BaCl ₂		++*	ja	+++	—	?	?	+	?	(?)

* als AlCl₃?

Der Zusatz von CaF₂, der gewöhnlicherweise im technischen Prozeß gebraucht wird, ist weniger effektiv als viele andere mögliche Zusätze. Er ist nur wegen seines Einflusses auf die Grenzflächenspannung an der Grenz-

fläche Elektrolyt/Aluminium vorzuziehen. Der Zusatz von MgF_2 scheint wirksamer zu sein, der Schmelzpunkt des Elektrolyten ist stark gesenkt, und die Grenzflächenspannung Elektrolyt/Aluminium wächst. Noch wirksamer wäre, wenn man alle erwähnten physikalisch-chemischen Eigenschaften in Betracht zieht, der Zusatz von LiF und NaCl. NaCl scheint besonders vorteilhaft zu sein, da seine Steigerung der spezifischen Leitfähigkeit sogar bei niedrigen Konzentrationen deutlich ist.

Die Möglichkeit; sowohl Mg^{2+} - und Cl^- -Ionen wie MgO und NaCl im technischen Prozeß hinzuzufügen, wird gegenwärtig sehr intensiv untersucht, ebenso der Zusatz von LiF allein und in Verbindung mit anderen Zusätzen.

Das Problem der optimalen Elektrolytzusammensetzung scheint von Hauptbedeutung für die Erforschung der Elektrolyse des Aluminiums zu sein. Die auf diesem Gebiet veröffentlichten Untersuchungen sind jedoch noch etwas kontroversiell.

Zum Schluß muß man leider feststellen, daß selbst nach achtzigjährigem Studium vieles an der Theorie noch unvollständig ist. Wir benötigen weitere experimentelle Ergebnisse, um eine völlig zufriedenstellende Erklärung vieler Phänomene, die mit der Aluminiumelektrolyse verbunden sind, geben zu können.

Diese Untersuchung wurde im Rahmen eines Forschungsprogramms für Leichtmetalle mit Unterstützung des Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd durchgeführt.

NOVŠIE VÝSLEDKY VÝSKUMU V TEÓRII ELEKTROLÝZY HLINÍKA

K. Grjotheim, C. Krohn

Ústav anorganickej chémie Nórskej vysokej školy technickej,
Trondheim

V práci sa rozoberajú niektoré závažné problémy elektrolytickej výroby hliníka, súvisiace so štruktúrou elektrolytu, ďalej problematika reakcií prebiehajúcich na elektrodách a otázka rovnovážnych potenciálov sodíka a hliníka v tavenine. Napokon sa uvádzajú sekundárne anódové deje, ktoré sa väčšinou označujú ako príčina pomerne nízkeho prúdového výťažku pri výrobe hliníka.

НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ В ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА АЛЮМИНИЯ

К. Гриотгейм, Ц. Крогн

Кафедра неорганической химии Норвежского политехнического института,
Трондгейм

В работе рассматриваются некоторые важные проблемы электролитического производства алюминия: строение электролита, проблематика реакций, протекающих на электродах, вопрос равновесных потенциалов натрия и алюминия в расплавах и вторич-

ные анодные явления, которые считаются как правило причиной относительно низкого выхода по току в производстве алюминия.

Preložil M. Malinovský

LITERATUR

1. Grjotheim K., *Contribution to the Theory of Aluminium Electrolysis*, Det Kgl. Norske Videnskabers Selskabs Skrifter Nr. 5. Bruns Bokhandel, Trondheim 1956.
2. Holm J. L., *Undersökelse av struktur og faseforhold for en del systemer med tilknytning til aluminiumelektrolysen*. Institut für anorganische Chemie der Norwegischen Technischen Hochschule, Trondheim 1962.
3. Brynestad J., Grjotheim K., Urnes S., *Z. Elektrochem.* **63**, 707 (1959).
4. Brynestad J., *Z. phys. Chem.* **30**, 123 (1961).
5. Landon G. J., Ubbelohde A. R., *Proc. Roy. Soc. A* **240**, 160 (1957).
6. Frank W. B., Foster L. M., *J. Phys. Chem.* **64**, 95 (1960).
7. Treadwell W. D., *Schweiz. Arch. angew. Wiss. und Techn.* **6**, 69 (1940).
8. Grünert E., *Z. Elektrochem.* **48**, 393 (1942).
9. Brynestad J., Grjotheim K., Grönvold F., Holm J. L., Urnes S., *Discussions Faraday Soc.* **32**, 90 (1961).
10. Fréjaques M. M., *Bull. Soc. franc. elec.* **9**, 684 (1949).
11. Boner J. E., *Helv. Chim. Acta* **33**, 1137 (1950).
12. Rolin M., *Ann. Phys. Ser. 12* **6**, 970 (1951).
13. Foster P. A., Jr., Frank W. B., *J. Electrochem. Soc.* **107**, 997 (1960).
14. Förland T., in *Fused Salts*, 63—164. Ed. by B. R. Sundheim, McGraw-Hill, New York 1964.
15. Pasukhin V. A., *Uspekhi Khim.* **21**, 313 (1952).
16. Abramov G. A., Wetjukov M. M., Gupalo J. P., Kostjukov A. A., Loschkin L. N., *Teoretitscheskie osnovy elektrometallurgij aljuminia*. Metallurgizdat, Moskva 1953.
17. Beljajew A. J., Schemtschuschina E. A., Firsanova L. A., *Physikalische Chemie geschmolzener Salze*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.
18. Rolin M., Bernard M., *Bull. Soc. chim. France* **1962**, 939.
19. Grjotheim K., Holm J. L., Krohn C., Thonstad J., *Recent Progress in the Theory of the Aluminium Electrolysis*, in *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, 179—195. Ed. by T. Förland, K. Grjotheim, K. Motzfeldt and S. Urnes. Universitetsforlaget, Oslo 1965—1966.
20. Piontelli R., Montanelli G., *Alluminio* **22**, 672 (1953).
21. Feinleib M., Porter F., *J. Electrochem. Soc.* **103**, 231 (1956).
22. Pearson T. G., Waddington I., *Discussions Faraday Soc.* **1**, 307 (1947).
23. Bratland D., Krohn C., *Tidsskr. Kjem. Bergv., Met.* **26**, 81 (1966).

Adresse der Autoren:

Prof. Dr. Kai Grjotheim, Dr. Conrad Krohn, Institut für anorganische Chemie der Norwegischen Technischen Hochschule, Trondheim, Norwegen.