

## P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

### Štúdiu elektródových procesov v taveninách sústavy Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl metódou *E*—*τ* kriviek

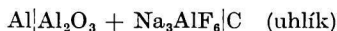
C. KUBÍK, M. MALINOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava*

Sledovali sa potenciálové zdržania na krivkách *E*—*τ* pri otvorenom prúdokruhu v niektorých taveninách sústavy Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl. Potenciál zdržania sa s koncentráciou NaCl ani AlF<sub>3</sub> prakticky nemení; pri nižších koncentráciách Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa záporné hodnoty potenciálu zvyšujú, čo je pravdepodobne spôsobené tým, že v danom prostredí má platinová porovnávacía elektróda funkciu kyslíkovej elektródy.

Z práce vyplýva, že pridaním NaCl do elektrolytu na výrobu hliníka sa nezvyšuje možnosť vylučovania sodíka na katóde.

V súvislosti s možnosťou aplikácie chloridu sodného ako prísady do elektrolytu na výrobu hliníka [8] sa vynorila otázka, ako bude vplývať zvýšená koncentrácia sodných iónov na vzájomný vzťah vylučovacích potenciálov hliníka a sodíka. Vplyvom zloženia taveniny sústavy Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>||F<sup>-</sup> O<sup>2-</sup> na rozkladné napätie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sa zaoberali G. A. Abramov a spolupracovníci [1], ktorí merali elektromotorické napätie článku



pri premennom zložení taveniny. Samotný katódový potenciál v kryolitových taveninách študoval metódou *I*—*E* kriviek L. N. Antipin [2]. Vplyv zväčšenia koncentrácie a teda aj aktivity Na<sup>+</sup> na vylučovací potenciál Al<sup>3+</sup> z daných elektrolytov sa zatiaľ neskúmal.

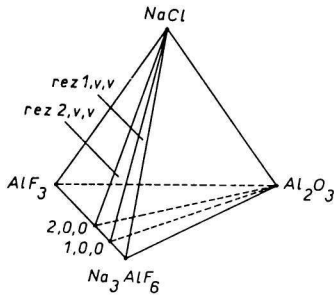
### Experimentálna časť

#### *Chemikálie*

Fluorid sodný p. a., žiháný pol hodiny pri 600 °C. Fluorid hlinitý, prečistený sublimáciou čistého AlF<sub>3</sub> podľa [7]. Obsah 99,0—99,5 % váh. AlF<sub>3</sub>, zvyšok do 100 % je Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pri príprave tavenín sa obsah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v AlF<sub>3</sub> bral do úvahy. Kyslíčnik hlinitý „čistý“ 99,0 %, žiháný jednu hodinu pri 1200 °C. Chlorid sodný p. a., žiháný pol hodiny pri 600 °C.

#### *Volba rezov a bodov*

V koncentračnom štvorstene sústavy Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl (obr. 1) sa sledovala hraničná ternárna sústava Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl a dva rovinné rezy, vedené vrchol-



Obr. 1. Koncentračný štvorsten sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{NaCl}$  s vyznačením rovinných rezov.

mi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{NaCl}$  a bodmi na hrane  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$  s obsahom 7,4 %, resp. 16,6 % váh.  $\text{AlF}_3$ . Taveniny zodpovedajúce týmto rezom mali konštantný kryolitový pomer  $\text{NaF} : \text{AlF}_3 = 2,5$ , resp. 2,0. V koncentračných trojuholníkoch hraničnej sústavy a obidvoch rezov sa sledovalo 71 vzoriek, ktorých figuratívne body sú priesečníkmi priamkových rezov zodpovedajúcich izokoncentrátam 3, 6, 9, 12 a 15 % váh.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 5, 10, 15 a 20 % váh.  $\text{NaCl}$ . Body sa označili spôsobom podľa [5, 6]. Prvá cifra charakterizuje obsah  $\text{AlF}_3$ , druhá obsah  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a tretia obsah  $\text{NaCl}$ . Zvolený spôsob štúdia sústavy a označovanie figuratívnych bodov umožňovali preverovať získané výsledky zoskupovaním do rozličných druhov rezov. Z priestorovej siete bodov vytvorenej opísaným spôsobom sa vylúčili tie body, ktorých taveniny mali podľa [9] teplotu primárnej kryštalizácie nad pracovnou teplotou (1000 °C). Bod 0,0,0 (kryolit) bol pre svoju dôležitosť do sústavy pojatý napriek tomu, že jeho teplota primárnej kryštalizácie prevyšuje pracovnú teplotu. Meranie sa uskutočnilo pri teplote 1020 °C a získané hodnoty sa podľa závislosti zistenej v [4] extrapolovali na teplotu 1000 °C.

### Metóda merania a použité zariadenie

Pracovalo sa metódou  $E-\tau$  kriviek, ktorú sme spolu so zariadením podrobne opísali v prácach [3, 4]. Pracovná teplota sa udržiavala na  $1000 \pm 3$  °C, pričom sa namerané hodnoty prepočítavali presne na 1000 °C podľa teplotnej závislosti uvedenej v [4]. Elektrody sa polarizovali galvanostatickým impulzom počas 1,2 sek. S každou taveninou sa urobilo 5 paralelných meraní, z ktorých sa vypočítal priemer. Reprodukovateľnosť merania sa dosiahla tým, že tá časť záporne polarizovanej platinovej elektródy, ktorá zasahovala do taveniny, pred každým novým meraním sa odstrihovala.

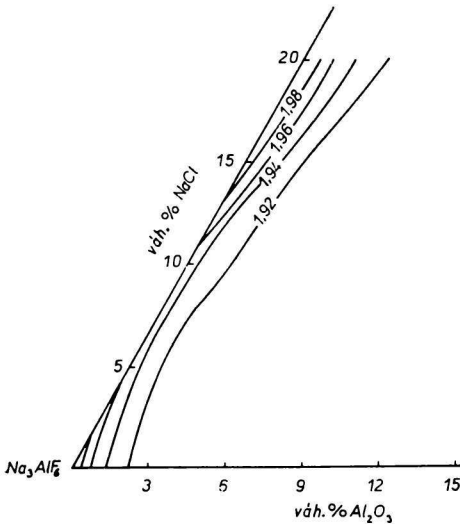
### Výsledky merania a diskusia

Získané  $E-\tau$  krivky sa vyhodnocovali spôsobom uvedeným v [3]. Po prepočítaní nameraných potenciálov zdržaní  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$  na teplotu 1000 °C sa z 5 paralelných meraní vypočítal priemer. Za kritérium presnosti sa zvolil aritmetický priemer absolútnych hodnôt odchýlok od priemeru.

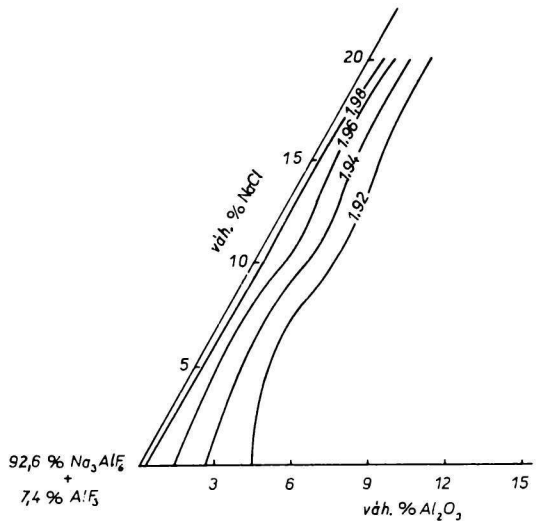
Sledované zdržania zodpovedajú v súhlase s prácou [4] procesom:



Priebeh potenciálu zdržaní *A* a *B* v závislosti od zloženia znázorňujú obr. 2 *a–c* a obr. 3 *a–c*. Z porovnania experimentálnych výsledkov vyplýva, že všetky zdržania majú v závislosti od zloženia prakticky rovnaký priebeh.

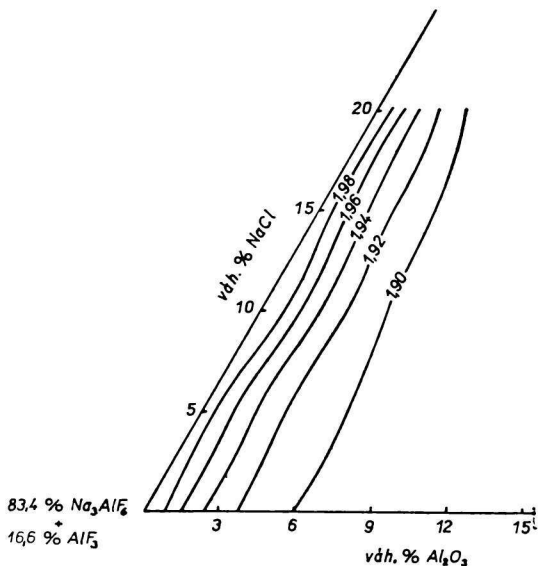


Obr. 2a. Izopotenciály zdržania *A* pri 1000 °C v sústave  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ . Údaje na krivkách sú vo voltoch.

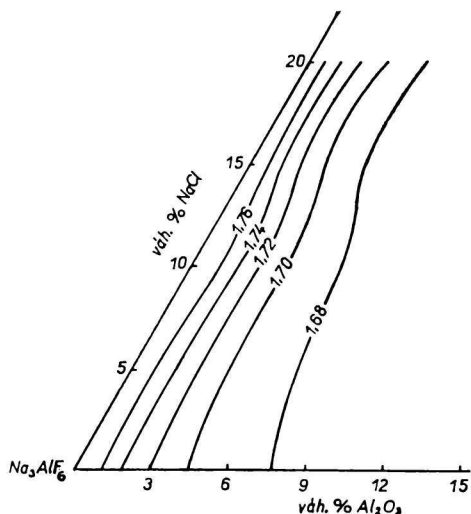


Obr. 2b. Izopotenciály zdržania *A* pri 1000 °C v rovinnom reze 1, *v, v*.

V oblasti sledovaných koncentrácií je vplyv prísady chloridu sodného na potenciál zdržaní *B* nepatrný. Takisto vplyv kryolitového pomeru sa prejavuje len veľmi málo. Naproti tomu prítomnosť kyslíčnika hlinitého značne ovplyvňuje potenciály jednotlivých zdržaní, a to najmä v oblasti nízkych koncentrácií. V oblasti koncentrácií nad 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa potenciál zdržaní so zvýšením obsahu

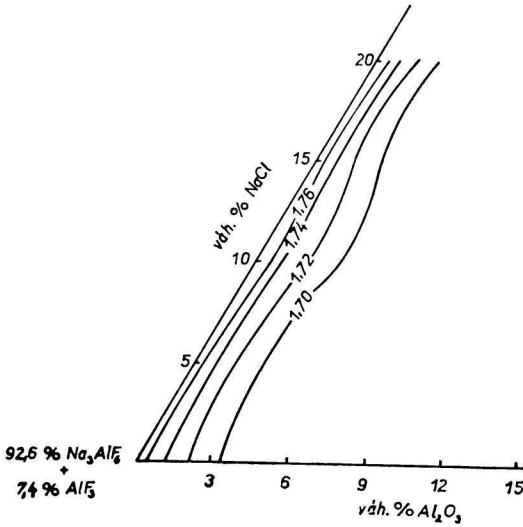


Obr. 2c. Izopotenciály zdržania *A* pri 1000 °C v rovinnom reze 2, v. v.

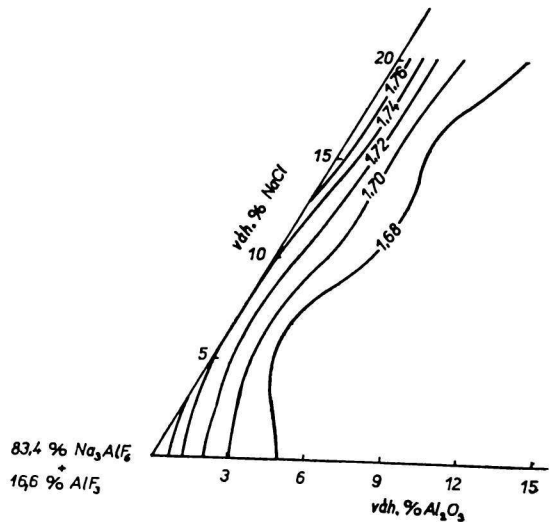


Obr. 3a. Izopotenciály zdržania *B* pri 1000 °C v sústave  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{NaCl}$ .

tejto zložky už nemení. Paralelný posun všetkých potenciálov k vyšším záporným hodnotám v dôsledku zníženej koncentrácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  podporuje predpoklad, vyslovený v prácach [3, 4], že v danom prostredí má platínová porovnávacia elektróda funkciu kyslíkovej elektródy.



Obr. 3b. Izopotenciály zdržania B pri  $1000^\circ\text{C}$  v rovinnom reze 1,v,v.



Obr. 3c. Izopotenciály zdržania B pri  $1000^\circ\text{C}$  v rovinnom reze 2,v,v.

Ako je zrejmé z usporiadania experimentu [3], porovnávacía elektróda sa ponára priamo do taveniny, ktorá je objektom merania. Keďže zloženie taveniny, v ktorej je porovnávacía elektróda ponorená, mení sa od prípadu k prípadu, mení sa súčasne jej potenciál. Preto sa nemôžeme pri vyhodnocovaní výsledkov štúdia sústavy opierať o priamo namerané hodnoty potenciálu, ale musíme len porovnávať vzájomný vzťah potenciálu jednotlivých zdržaní. Experimentálne sa zistilo, že rozdiel hodnôt potenciálov jednotlivých zdržaní je v uvedenej oblasti približne konštantný.

Najväčší praktický dosah má vzťah medzi potenciálmi zdržaní *A* a *B*, pretože tieto reakcie môžu pri elektrolýze hliníka prebiehať v obrátenom smere. Potenciálny rozdiel medzi *A* a *B* (v priemere 0,220 V) takmer nezávisí od koncentrácie zmesi. Z tohto hľadiska nie sú teda nijaké prekážky pre praktickú aplikáciu chloridu sodného ako prísady do hliníkového elektrolytu.

#### ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl МЕТОДОМ КРИВЫХ *E*—*τ*

Ц. Кубик, М. Малиновский

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,  
Братислава

Был изучен ход задержек потенциала на кривых *E*—*τ* в части системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl в диапазоне криолитового отношения 3,0; 2,5; 2,0 и в области концентраций Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0—15 % *вес.*, NaCl 0—20 % *вес.* при 1000°. Потенциал отдельных задержек в изучаемом диапазоне концентраций практически не зависит от криолитового отношения, а также от количества NaCl. С уменьшением содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> отрицательные значения потенциала повышаются что, вероятно, обусловлено тем, что платиновый электрод сравнения имеет функцию кислородного электрода. Практически параллельный ход потенциальных задержек *A* и *B*, из которых первые приписываем окислению натрия до Na<sup>+</sup> а другие окислению алюминия до Al<sup>3+</sup>, во всей изучаемой области концентраций показывает, что при применении NaCl в качестве добавки в электролит для производства алюминия опасность выделения натрия не увеличивается.

*Перевел М. Федоронько*

#### STUDIUM DER ELEKTRODENPROZESSE IN SCHMELZEN DES SYSTEMS Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl MITTELS DER METHODE DER *E*—*τ* KURVEN

С. Кубик, М. Малиновский

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava

Es wurde der Verlauf der Potentialverzüge auf den *E*—*τ* Kurven in einem Teil des Systems Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—NaCl im Bereich des Kryolithverhältnisses 3,0; 2,5; 2,0 und im Gebiet der Konzentrationen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0—15 Gew.-%, NaCl 0—20 Gew.-%

bei 1000 °C untersucht. Das Potential der einzelnen Verzüge im untersuchten Konzentrationsintervall hängt praktisch weder vom Kryolithverhältnis noch von der NaCl-Menge ab. Mit der Abnahme des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steigen die negativen Werte des Potentials an, was wahrscheinlich dadurch verursacht wird, daß die Platin-Bezugselektrode die Funktion einer Sauerstoffelektrode ausübt. Der praktisch parallele Verlauf der Potentialverzüge *A* und *B*, von denen man den ersten Verzug der Oxydation des Natriums zu  $\text{Na}^+$  und den zweiten der Oxydation des Aluminiums zu  $\text{Al}^{3+}$  zuschreibt, zeigt im gesamten, diesem Studium unterworfenen Gebiet der Konzentrationen, daß sich bei der Applikation von NaCl als Zusatzes in den Elektrolyten für die Aluminiumerzeugung die Gefahr eines Ausscheidens von Natrium nicht erhöht.

*Übersetzt von K. Ullrich*

### LITERATÚRA

1. Abramov G. A. a spol., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*, 267. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Antipin L. N., *Ž. fz. chim.* **30**, 1767 (1956).
3. Kubík C., Malinovský M., *Chem. zvesti* **21**, 920 (1967).
4. Kubík C., Malinovský M., *Chem. zvesti* **22**, 34 (1968).
5. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 529 (1961).
6. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 617 (1961).
7. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
8. Matiašovský K., Malinovský M., *Hutn. listy* **19**, 37 (1964).
9. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **15**, 241 (1961).

Do redakcie došlo 26. 9. 1967

V revidovanej podobe 14. 7. 1968

*Adresa autorov:*

*Ing. Ctirad Kubík, CSc., doc. Ing. Milan Malinovský, CSc., Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*