

Hustota tavenín sústavy Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 — 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

V práci [6] sme vyhodnotili vplyv prísady NaCl na zníženie hustoty tavenín sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 . Možno predpokladať, že prísada chloridu sodného bude mať za následok zvýšenie aktivitného modulu $a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Al}^{3+}}$ v elektrolyte, čo by pri elektrolýze mohlo viesť k nepriaznivému ovplyvneniu reakcií na katóde. Pri použití NaCl ako prísady sa bude zvýšenie aktivity a_{Na^+} pravdepodobne musieť kompenzovať zvýšením koncentrácie fluoridu hlinitého v elektrolyte, t. j. znižovaním kryolitového pomeru (K. P.).

Vplyv AlF_3 na rôzne fyzikálnochemické vlastnosti, včítane hustoty elektrolytu, bol už systematicky preštudovaný a údaje rôznych autorov sú vyhodnotené v súborných prácach [1—3]. Cieľom našej práce bolo určiť súčasný vplyv prísad chloridu sodného a fluoridu hlinitého na hustotu tavenín základnej sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 .

Experimentálna časť

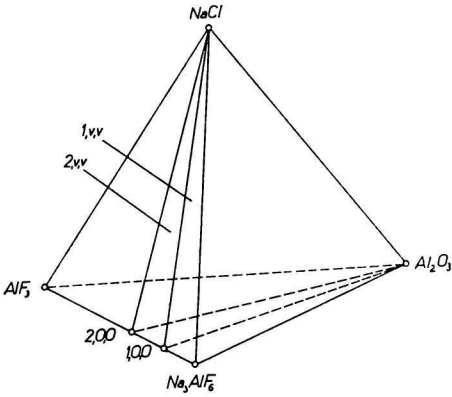
Použili sa rovnaké chemikálie, zariadenie a pracovný postup ako v práci [6].

Ako hranice sledovanej oblasti v koncentračnom štvorstene sústavy Na_3AlF_6 — AlF_3 — Al_2O_3 — NaCl (obr. 1) sa volili tieto koncentrácie zložiek: 16,6 % AlF_3 , 15 % Al_2O_3 a 20 % NaCl (všetky koncentrácie sú vyjadrené vo váh. %). V koncentračnom štvorstene sa viedli dva rovinné rezy I. druhu: rez $1,v,v$ a rez $2,v,v$, ktoré pretínajú stranu Na_3AlF_6 — AlF_3 v bode $1,0,0$ o koncentracii 7,4 % AlF_3 (K. P. = 2,5), resp. v bode $2,0,0$ o koncentracii 16,6 % AlF_3 (K. P. = 2,0). Rezy a body sa označili podľa [4, 5]. Voľba priamkových rezov a sledovaných vzoriek v koncentračných trojuholníkoch rovinných rezov a spôsob vyhodnotenia výsledkov bol rovnaký ako v práci [6].

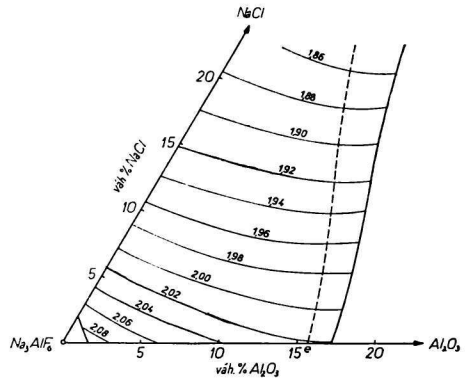
Na základe nameraných hodnôt sa zostrojili diagramy hustoty tavenín, ktorých figuratívne body ležia v koncentračných trojuholníkoch rovinných rezov $1,v,v$ (obr. 3) a $2,v,v$ (obr. 4) pri 1000 °C. Diagramy sú ohraničené stranami koncentračných trojuholníkov a izotermami pre 1000 °C. Hodnoty zodpovedajúce hustote tavenín sústavy Na_3AlF_6 — AlF_3 — NaCl sú extrapolované z príslušných priamkových rezov, keďže čistý kryolit nebol k dispozícii [6].

Diskusia

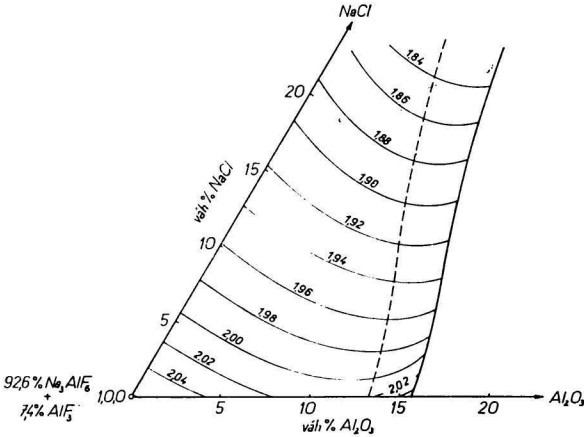
Diagramy hustoty rovinných rezov sú podobné ako diagram hustoty sústavy Na_3AlF_6 — Al_2O_3 — NaCl (obr. 2). Prísada NaCl znižuje hustotu kryolitových tavenín v celej sledovanej oblasti viac, než zodpovedá pravidlu aditivity [6]. Na-



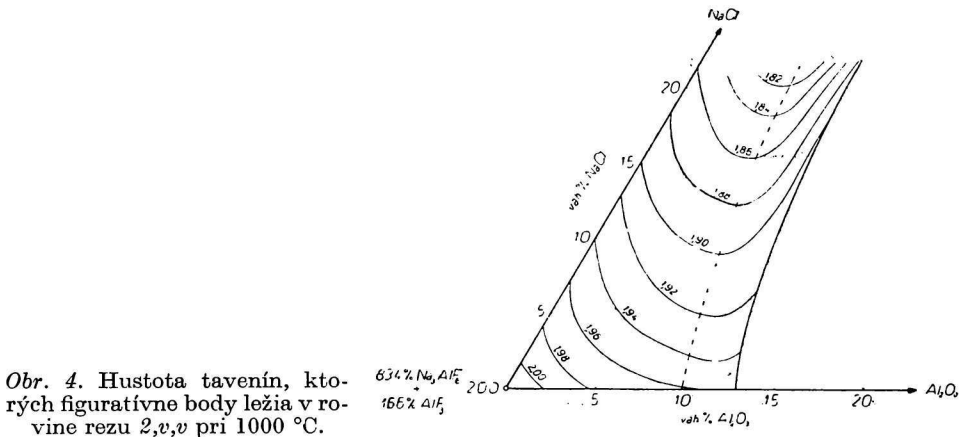
Obr. 1. Koncentračný štvorsten sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ s vyznačením sledovaných rovinných rezov.



Obr. 2. Hustota tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ pri 1000 °C.



Obr. 3. Hustota tavenín, ktorých figuratívne body ležia v rovine rezu 1,v,v pri 1000 °C.



Obr. 4. Hustota tavenín, ktorých figuratívne body ležia v rovine rezu 2,v,v pri 1000 °C.

proti tomu pri prísade Al_2O_3 sa okrem možného vplyvu zmeny štruktúry taveniny [6] uplatňuje vplyv rozdielu medzi porovnávacou teplotou (1000°C) a teplotou primárnej kryštalizácie tavenín v sledovanej oblasti v podstatne väčšej miere. Zvýšenie koncentrácie Al_2O_3 znižuje hustotu taveniny len v tej časti diagramu, ktorá približne zodpovedá oblasti primárnej kryštalizácie Na_3AlF_6 . V oblasti primárnej kryštalizácie Al_2O_3 sa prudké stúpanie teploty primárnej kryštalizácie pri zvyšovaní koncentrácie Al_2O_3 prejaví stúpaním hustoty. Izodensity prechádzajú minimom približne na čiare sekundárnej kryštalizácie $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (na diagramoch vyznačená čiarkovane). Veľmi výrazný je vplyv teploty pri reze z, v, v , kde sa rozdiel medzi porovnávacou teplotou a teplotou primárnej kryštalizácie tavenín v oblasti vysokých koncentrácií NaCl mení v širokom rozmedzí.

Prísada AlF_3 znižuje hustotu kryolitových tavenín. V sledovanej oblasti koncentrácií je vplyv fluoridu hlinitého na zníženie hustoty relatívne výraznejší pri vyšších koncentráciách AlF_3 analogicky ako vplyv na zníženie teploty primárnej kryštalizácie tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$.

Súhrn

Sledoval sa súčasný vplyv prísad NaCl a AlF_3 na hustotu tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Zostrojili sa diagramy hustoty pri 1000°C dvoch rovinných rezov sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$. Zistilo sa, že obidve prísady znižujú hustotu kryolitových tavenín, pričom účinnejšia je prísada chloridu sodného.

ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$

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

Наблюдалось за совместным влиянием добавок NaCl и AlF_3 на плотность расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Построились диаграммы плотности для 1000°C двух плоскостных сечений системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$. Определилось, что обе добавки понижают плотность криолитовых расплавов, причем действие добавки NaCl является более активной.

DICHTÉ DER SCHMELZEN DES SYSTEMS $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

K. Matiašovský, A. Jászová, M. Malinovský

ČSAV, Institut für anorganische Chemie
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, BratislavaLehrstuhl für anorganische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, BratislavaLehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde die gleichzeitige Einwirkung der Zusätze von NaCl und AlF_3 auf die Dichte der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ untersucht. Dichtediagramme von zwei Schnittebenen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ bei 1000 °C wurden konstruiert. Es wurde festgestellt, dass beide Zusätze die Dichte der Kryolithschmelzen herabsetzen, wobei sich der Zusatz von NaCl als wirksamer erwies.

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Vefukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Бѣлајев А. И., *Електролит алуминієвых ванн*. Metallurgizdat, Moskva 1961.
3. Бѣлајев А. И., Жемчужина J. A., Фирсанова L. A., *Физическая химия расплавленных солей*. Metallurgizdat, Moskva 1957.
4. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 529 (1961).
5. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 617 (1961).
6. Matiašovský K., Jászová A., Malinovský M., *Chem. zvesti* **17**, 605 (1963).

Do redakcie došlo 31. 5. 1963

*Adresa autorov:**Inž. Kamil Matiašovský, C. Sc., ČSAV, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.**Anna Jászová, Katedra anorganickej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.**Doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*