

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Elektrická vodivosť tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, Š. ORDZOVENSKÝ, M. MALINOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied, Bratislava**Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava*

Merala sa elektrická vodivosť tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$. Zistilo sa, že prísada NaCl zvyšuje špecifickú vodivosť tavenín o rôznom kryolitovom pomere. Vplyv NaCl je najväčší v oblasti nízkych koncentrácií (do 10 % NaCl).

V prácach [7, 8] sme zistili, že prísada NaCl zvyšuje špecifickú vodivosť kryolitu, resp. tavenín základnej sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. Vzhľadom na to, že v praxi sa vo väčšine prípadov používajú tzv. „kyslé“ elektrolyty (t. j. elektrolyty s kryolitovým pomerom (K. P.) $\text{NaF}/\text{AlF}_3 < 3$), bolo treba určiť vplyv prísady chloridu sodného na špecifickú vodivosť tavenín o rôznom K. P. Štúdium súčasného vplyvu NaCl a AlF_3 bolo dôležité aj vzhľadom na predpoklad uvedený v práci [6], že zvýšenie aktivity iónov Na^+ v elektrolyte, spôsobené prísadou NaCl, bude sa musieť kompenzovať zvýšením koncentrácie AlF_3 , aby nedošlo k nepriaznivému ovplyvneniu reakcií, ktoré prebiehajú pri elektrolýze na katóde.

Experimentálna časť

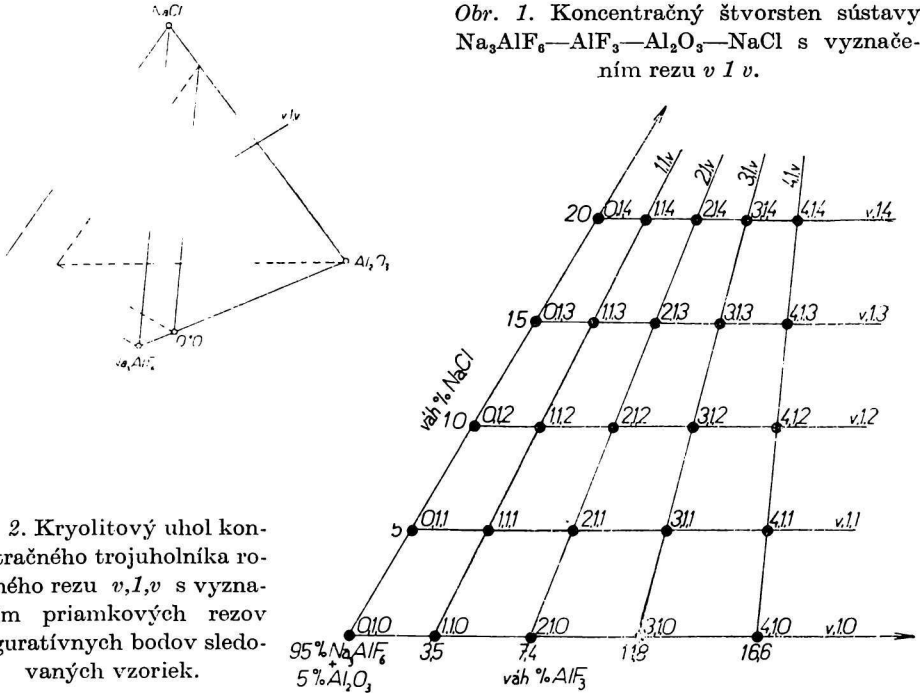
V koncentračnom štvorstene sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ (obr. 1) sa viedol rovinný rez II. druhu v, l, v^* rovnobežne so stranou $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—NaCl}$ pri koncentracii 5 % Al_2O_3 . Sledovaná oblasť je obmedzená hraničnými koncentraciami 20 % NaCl a 16,6 % AlF_3 (táto koncentrácia AlF_3 zodpovedá K. P. 2). V koncentračnom trojuholníku (obr. 2) sa viedli dve skupiny priamkových rezov: priamkové rezy II. druhu totožné s izokonzentrátami 5, 10, 15 a 20 % NaCl a priamkové rezy I. druhu zodpovedajúce K. P. 3,0; 2,75; 2,5; 2,25 a 2,0. Merala sa špecifická vodivosť vzoriek, ktorých figuratívne body sú priesečníkmi týchto dvoch skupín rezov.

Pri meraní sa použilo rovnaké zariadenie a pracovný postup ako v práci [7].

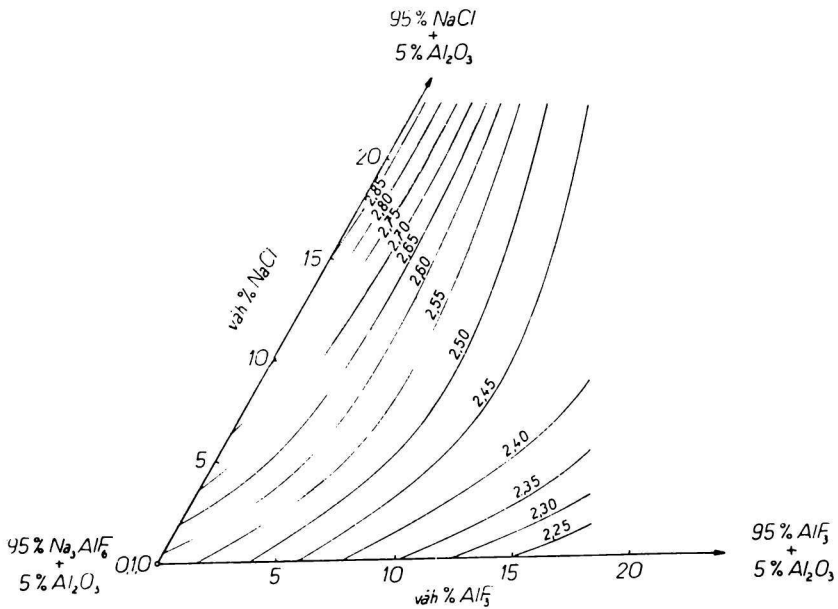
Na prípravu vzoriek sa upotrebili rovnaké chemikálie ako v práci [7], s výnimkou fluoridu hlinitého. Použil sa bezvodý AlF_3 I. kategórie (sovietsky výrobok), ktorý podľa údajov výrobcu obsahuje menej než 0,1 % nehlinitých prímiesí. Pyrohydrolytickou metódou podľa [5] sa v ňom stanovilo 65,9 % F, čo zodpovedá obsahu 97,2 % AlF_3 . V kryolite, ktorý sa pripravil stavením NaF p. a. a AlF_3 v stechiometričnom pomere, sta-

* Rozdelenie a spôsob označovania rezov a bodov vo viacložkových sústavách je rozvedený v prácach [3, 4].

Obr. 1. Koncentračný štvorsten sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ s vyznačením rezu v, l, v .



Obr. 2. Kryolitový uhol koncentračného trojuholníka rovinného rezu v, l, v s vyznačením priamkových rezov a figuratívnych bodov sledovaných vzoriek.



Obr. 3. Špecifická elektrická vodivosť κ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) tavenín, ktorých figuratívne body ležia v rovine rezu v, l, v , pri 1000°C .

novilo sa 53,4 % F, čo zodpovedá čistote 98,4 % Na_3AlF_6 . Predpokladá sa, že zvyšok je Al_2O_3 . Tento predpoklad potvrdzuje porovnanie bodu topenia pripraveného kryolitu (1001 ± 2 °C) s príslušnou hodnotou odčítanou z likvidusu sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. Nameraná hodnota elektrickej vodivosti tohto kryolitu takisto zodpovedá v medziach chýb (± 1 %) elektrickej vodivosti taveniny s obsahom 1,5 % Al_2O_3 v sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ [7], kde sa na prípravu kryolitu použil sublimovaný AlF_3 .

Diagram špecifickej vodivosti tavenín, ktorých figuratívne body ležia v rovine rezu v, I, v (obr. 3), zostrojil sa na základe hodnôt, interpolovaných na izotermách špecifickej vodivosti tavenín zodpovedajúcich priamkových rezov pri 1000 °C.

Diskusia

Z obr. 3 je zrejmé, že špecifická vodivosť tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ klesá pri zvyšovaní koncentrácie fluoridu hlinitého v tavenine, čo je v súlade s údajmi prác [1, 2, 9] o vplyve AlF_3 na špecifickú vodivosť kryolitu, resp. tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. Naproti tomu prísada NaCl zvyšuje špecifickú vodivosť tavenín v celej sledovanej oblasti koncentračného trojuholníka. Podobne ako pri sústave $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$ [7], resp. $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ [8] je vplyv chloridu sodného na zvýšenie špecifickej vodivosti výraznejší v oblasti nízkych koncentrácií (do ca 10 % NaCl). Ďalšie zvyšovanie koncentrácie NaCl je z hľadiska špecifickej vodivosti málo účinné. Pravdepodobné príčiny kladných odchýlok nameraných hodnôt od pravidla aditivity sú uvedené v prácach [7, 8].

Z výsledkov tejto práce, ako aj zo záverov prác [7, 8] vyplýva, že prísada NaCl do kryolitu o rôznom K. P., resp. o rôznej koncentrácii Al_2O_3 zvyšuje jeho elektrickú vodivosť. Z praktického hľadiska je najdôležitejšia skutočnosť, že vplyv chloridu sodného na špecifickú vodivosť je relatívne najväčší v oblasti nízkych koncentrácií, ktoré sa môžu použiť aj pri súčasnej technológii vzhľadom na to, že zníženie rozpustnosti kysličníka hlinitého v elektrolyte, ktoré je dôsledkom prísady NaCl, je pri týchto koncentráciách chloridu sodného relatívne malé.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

К. Матишовски, Ш. Орзовенски, М. Малиновски

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

Измерялась электропроводность расплавов системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$. Найдено, что добавка NaCl повышает удельную электропроводность расплавов

с различным криолитовым соотношением. Наиболее сильно влияет NaCl в области низких концентраций (до 10 % NaCl).

Preložila T. Dillingerová

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

K. Matiašovský, Š. Ordzovenský, M. Malinovský

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
 Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
 Bratislava

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ gemessen. Es konnte festgestellt werden, dass die spezifische Leitfähigkeit der Schmelzen mit verschiedenem Kryolith-Verhältnis durch Zusatz von NaCl erhöht wird. Der grösste Einfluss des NaCl-Zusatzes wurde im Bereich niedriger Konzentrationen (bis 10 % NaCl) beobachtet.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Vetukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*, 145. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Batašev K. P., *Legkije metally* **10**, 48 (1936).
3. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 529 (1961).
4. Malinovský M., Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **15**, 617 (1961).
5. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).
6. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 551 (1960).
7. Matiašovský K., Ordzovenský Š., Malinovský M., *Chem. zvesti* **17**, 839 (1963).
8. Matiašovský K., Malinovský M., Ordzovenský Š., *J. Electrochem. Soc.* v (tlačí).
9. Vajna A., *Alluminio* **19**, 215 (1950).

Do redakcie došlo 8. 7. 1963

V revidovanej podobe 25. 10. 1963

Adresa autorov:

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

Inž. Štefan Ordzovenský, doc. inž. Milan Malinovský, C. Sc., Katedra anorganickej technológie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.