

## Die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ \*

V. DANĚK, J. NOVÁK, M. MALINOVSKÝ

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

*Lehrstuhl der physikalischen Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Universität P. J. Šafarik's, Košice*

Die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$  wurde gemessen. Es wurde festgestellt, daß die Zugabe von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen erhöhte; im Bereich niedriger Konzentrationen ist die Erhöhung kleiner, als es der additiven Gerade entsprechen würde. Mit zunehmender Konzentration erhöht sich der positive Einfluß des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Durch Auswertung der gemessenen Abhängigkeit  $\sigma = f(T)$  wurden die Gleichungen der Polythermen der spezifischen Leitfähigkeit der reinen Komponenten, wie auch der einzelnen binären Gemische gewonnen. Es wurde bestätigt, daß man die Funktion  $\sigma = f(T)$  als eine quadratische Kurve ausdrücken kann. Weiter wurden die Aktivierungsenergien der spezifischen Leitfähigkeit berechnet.

### Experimenteller Teil

Zur Vorbereitung der Proben verwendete man:  $\text{LiF}$  p. a.,  $\text{AlF}_3$ , das durch die Sublimation des technischen Produktes vorbereitet worden ist [1] und das Naturkryolith aus Grönland, in dem durch die pyrohydrolytische Methode [2] 54,72 % F festgestellt wurde. Der Schmelzpunkt dieses Kryoliths war  $1006 \pm 1$  °C.

Die genaue Beschreibung der verwendeten Einrichtungen zu der Messung der elektrischen Leitfähigkeit, d. h. der Brücke, des Ofens und des Leitfähigkeitsgefäßes befindet sich in den Arbeiten [3—5]. Die Änderung in der Temperaturbestimmung gegenüber der ursprünglichen Methode besteht darin, daß statt der visuellen Ablesung von dem Millivoltmeter wurde eine objektive Messung der Temperatur mittels eines Kompensationsbandschreibers eK BT1EN eingeführt, der die Abkühlungskurve der Probe kontinuierlich registrierte. Die Temperatur, bei der im Verlauf der Messungen die Brücke ausgeglichen war, ist auf der Abkühlungskurve durch einen kurzen Impuls aus einer äußeren Spannungsquelle indiziert. Weiter wurde die Spannungszuführung zu der mittleren Platinelektrode beseitigt, denn durch den Einfluß der verschiedenen Wärmeausdehnung der starken Stromzuführung und der dünnen Spannungszuführung würde sich die mittlere Elektrode außerhalb der Achse des Leitfähigkeitsgefäßes ausschlagen, und dies würde beträchtliche Meßfehler zu Folge haben. Bei der Messung arbeitete man mit dem Strom von 0,6 A und der Frequenz 5 kHz. Die Genauigkeit der Brücke ist  $\pm 1$  %. Die Meßzelle wurde mit Hilfe des grönländischen Naturkryoliths geeicht. Der Widerstand des geschmolzenen Kryoliths wurde im Temperaturbereich zwischen 1100 °C bis

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

fast zu dem Schmelzpunkt gemessen. Auf Grund dieser Angaben und mit Hilfe des Wertes der spezifischen Leitfähigkeit des Kryoliths wie diese von J. D. Edwards und Mitarbeitern [6] festgestellt worden ist, berechnete man die Zellkonstante des Leitfähigkeitsgefäßes. Die Meßzelle wurde im Verlauf der Messung regelmäßig geeicht; der Wert der Zellkonstante bewegte sich zwischen 0,569 bis 0,615 cm<sup>-1</sup>. Diese Schwankung ist dadurch verursacht, daß es nach der Reinigung des Leitfähigkeitsgefäßes nicht immer gelang die mittlere Elektrode in dieselbe vertikale Lage im Bezug auf das Leitfähigkeitsgefäß einzustellen.

Ein Platintiegel mit der Einwage von 300 g Salz wurde in den vorgewärmten Ofen eingesetzt und nach dem Schmelzen der Salze schaltete man die Heizung bei 1100 °C aus und ließ die Probe abkühlen. Die Elektroden die man in die Schmelze mit Hilfe einer Mikrometerschraube in die gewählte Tiefe mit einer Genauigkeit von ± 0,01 mm eingetaucht hat, wurden dann an die Meßeinrichtung angeschlossen. Dann wurde die Brücke abgeglichen, der Wert des Widerstandes des Elektrolyten von der Skala abgelesen und auf der Abkühlungskurve der Probe wurde mit einem kurzen Impuls die Temperatur verzeichnet. Infolge der Temperaturabnahme änderte sich das Volumen der Schmelze und darauffolgend änderte sich auch die Tauchtiefe der Elektroden. Darum wurde vor jeder Messung bei niedrigerer Temperatur wieder die genaue Tauchtiefe der Elektroden eingestellt. Nach beendeter Messung hat man das Leitfähigkeitsgefäß um einige Millim. aus der Schmelze emporgehoben, dadurch wurde der Kontakt zwischen den Elektroden unterbrochen. Als die Temperatur um etwa 10—15 °C sank, wurde eine weitere Messung durchgeführt. In dieser Weise wurden die Messungen bis zur Temperatur der Primärkristallisation fortgesetzt.

Die festgestellten Wertepaare ( $t_i$ ,  $\sigma_i$ ) der einzelnen untersuchten Gemische dienten zu der Berechnung der Koeffizienten der quadratischen Gleichung:

$$\sigma_i = a + bt + ct^2.$$

Tabelle 1

Die Koeffizienten der quadratischen Gleichungen der Polythermen der spezifischen Leitfähigkeit des Systems Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>

$\sigma = a + bt + ct^2$			
Mol % Li <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	$a$	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^4$
5	-13,5855	+2,9088	-0,1268
10	+ 0,2988	+0,2853	-0,0032
15	- 6,9978	+1,6743	-0,0689
20	-19,1000	+4,0714	-0,1871
25	-16,7516	+3,5495	-0,1584
30	-18,8277	+4,0005	-0,1819
35	- 7,0649	+1,7030	-0,0698
40	-13,5647	+2,9854	-0,1329
45	- 6,8637	+1,6569	-0,0663
55	-19,9182	+4,2393	-0,1932
62,5	-12,8765	+2,9134	-0,1298
70	-16,2676	+3,5099	-0,1554
80	- 5,9492	+1,5908	-0,0648
90	- 7,4054	+1,9069	-0,0793
100	- 7,5103	+2,0089	-0,0865

Die Berechnung wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate auf der Rechenmaschine ZRA-1 durchgeführt. Die Koeffizienten der quadratischen Gleichungen der Polythermen des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , die im Temperaturbereich zwischen 900 und 1100 °C gelten, befinden sich in Tab. 1.

Weiter wurde die Abhängigkeit der Logarithmen der spezifischen Leitfähigkeit vom Kehrwert der absoluten Temperatur graphisch dargestellt. Diese Abhängigkeit ist im gegebenen Temperaturintervall praktisch linear. Durch die Extrapolation  $T^{-1} \rightarrow 0$  wurden die Werte der Leitfähigkeit  $\sigma_0$  bestimmt. Aus den Richtlinien der Abhängigkeit  $\log \sigma = f(T^{-1})$  wurden die Aktivierungsenergien der spezifischen Leitfähigkeit  $W_\sigma$  bei 1000 °C für reine Komponenten und auch für die einzelnen Gemische des gegebenen Systems festgestellt.

## Diskussion

E. W. Yim und M. Feinleib [7] haben die spezifische Leitfähigkeit des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  im Temperaturbereich 800—920 °C gemessen und durch die graphische Extrapolation erhielten sie den Wert  $4,12 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 1000 °C. Das ganze System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  haben V. P. Maschovec und V. I. Petrov [8] und G. A. Abramov und Mitarbeiter [9] gemessen. Während die erst genannten Autoren gefunden haben, daß der Wert der spezifischen Leitfähigkeit des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$   $4,71 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 1000 °C beträgt und daß die Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  einen konkaven Charakter der Konzentrationsachse gegenüber haben, fanden G. A. Abramov und Mitarbeiter [9] einen Wert der spezifischen leitfähigkeit des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$

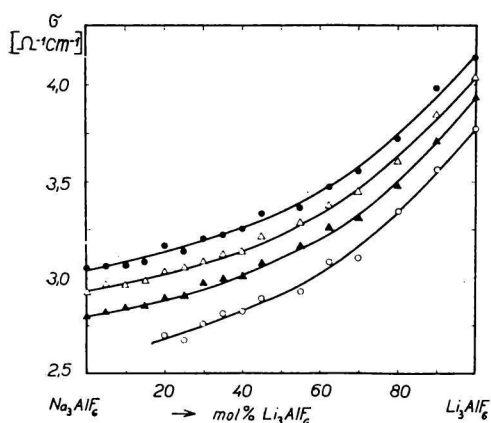


Abb. 1. Die Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

○ 950 °C, ▲ 1000 °C, △ 1050 °C, ● 1100 °C.

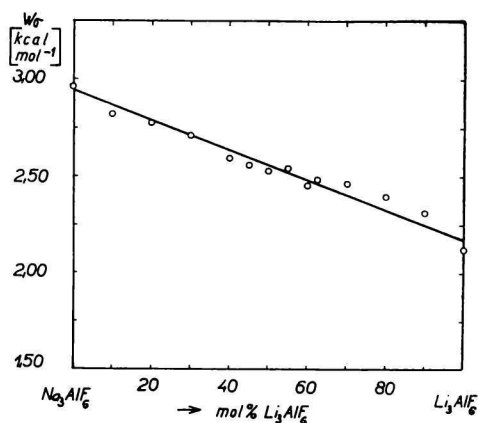


Abb. 2. Die Aktivierungsenergien der spezifischen Leitfähigkeit des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  bei 1000 °C.

bei 1000 °C von  $4,00 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und einen konvexen Charakter der Isothermen gegenüber der Konzentrationsachse. Der von uns gemessene Wert der spezifischen Leitfähigkeit des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$   $3,93 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 1000 °C ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeiten [7, 9], während er im Vergleich mit der Arbeit [8] niedriger ist. Auch der gesamte erhobene Charakter der Isothermen im Bezug auf die Konzentrationsachse in diesem System ist im Einklang mit der Arbeit [9] und folglich widerspricht er der Arbeit [8].

Es wurde bestätigt, daß  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  die elektrische Leitfähigkeit des Kryoliths erhöht. Aus dem Diagramm in Abb. 1 ist es zu ersehen, daß im ganzen Konzentrationsbereich diese Erhöhung bei den Gemischen  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  kleiner ist, als es der additiven Gerade entsprechen würde.

Für das System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  berechnete man im ganzen Konzentrationsbereich die Aktivierungsenergien der spezifischen Leitfähigkeit bei 1000 °C (Abb. 2) und zwar auf Grund der gemessenen Werte der Polythermen der Leitfähigkeit. Es wurde festgestellt, daß die Aktivierungsenergie der spezifischen Leitfähigkeit dieses Systems eine fallende Tendenz in der Richtung zum  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  besitzt. Es scheint, daß man den Wert der Aktivierungsenergie der einzelnen binären Gemische additiv aus den Werten der Aktivierungsenergien der reinen Komponenten erhalten kann.

Aus den Meßergebnissen folgt, daß in dem gemessenen Temperaturintervall die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  den Charakter der quadratischen Kurven besitzt. Bei einigen Schmelzen dieses Systems ist ein deutlicher Knick der Polythermen

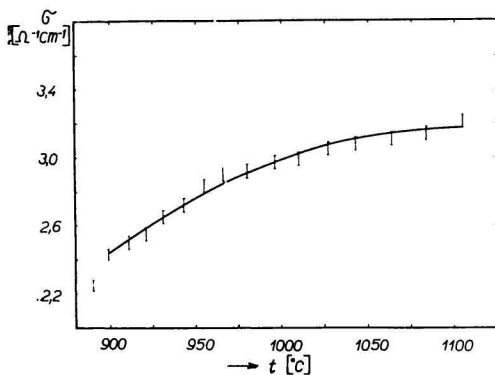


Abb. 3. Der Vergleich der Meßwerte der spezifischen Leitfähigkeit (die Größe der senkrechten Striche entspricht dem Meßfehler) und der berechneten Polytherme (Kurve).

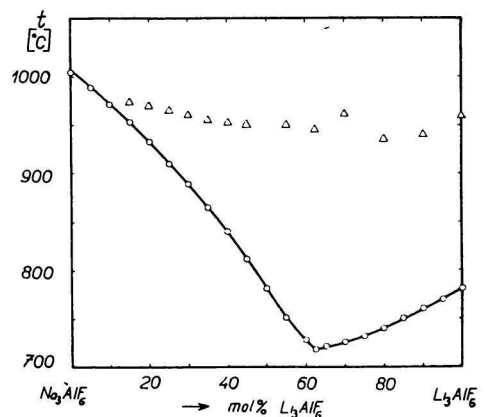


Abb. 4. Der Vergleich der Liquidus und der Knicktemperaturen auf den Polythermen der spezifischen Leitfähigkeit des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

der spezifischen Leitfähigkeit über der Temperatur der Primärkristallisation sichtbar (Abb. 3), wobei die Differenz zwischen dem Meßwert der spezifischen Leitfähigkeit in diesem Punkt und dem berechneten Wert in manchen Fällen über den Meßfehler hinausging. J. K. Delimarskij und B. F. Markov [10] beschreiben schon diese Erscheinung, aber nur bei eutektischen Gemischen. In der vorliegenden Arbeit haben wir diesen Knick nahezu im ganzen Konzentrationsbereich festgestellt (Abb. 4), dabei befindet er sich bei Temperaturen, die unterhalb des Schmelzpunktes des  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  liegen. Es ist möglich, daß dieser Knick auf der Polytherme der spezifischen Leitfähigkeit die Beendigung des Zerfalles von Assoziaten oder in der Schmelze sich befindender komplexer Ionen charakterisiert. Die Aufklärung dieser Erscheinung wird aber erst nach dem ausführlichen Studium möglich sein.

Beim Vergleich der Meßwerte der elektrischen Leitfähigkeit der verschiedenen geschmolzenen Salze stellt die Wahl der geeigneten Vergleichstemperatur ein Problem dar. Bei der Temperaturerhöhung der geschmolzenen Salze kommt es zu einem fortschreitenden Zerfall der Assoziat, zum Zerfall (oder zur Bildung) komplexer Ionen und zur Änderung der Dissoziations- und Ionisationsstufe. Jeder dieser Faktoren äußert sich in verschiedener Weise im bestimmten Temperaturbereich über dem Schmelzpunkt der Salze. Deswegen ändert sich bei jedem Salze die Struktur der Schmelze bei Temperaturerhöhung im allgemeinen verschieden. Der eigentliche Wert der elektrischen Leitfähigkeit der Schmelzen hängt im Grund von dem Mechanismus der Stromübertragung in der Schmelze ab und dadurch auch von der Struktur der Schmelze. Aus diesem Grund ist der Vergleich der Werte der elektrischen Leitfähigkeit von zwei Salzen mit verschiedenem Schmelzpunkt, zum Beispiel  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  bei  $1000^\circ\text{C}$  nicht korrekt.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  dessen Schmelzpunkt bei  $1006^\circ\text{C}$  liegt, ist bei  $1000^\circ\text{C}$  noch nicht geschmolzen und der Wert von spezifischer Leitfähigkeit bei dieser Temperatur kann nur durch die Extrapolation gewonnen werden, während das  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  bei  $782^\circ\text{C}$  schmilzt und bei  $1000^\circ\text{C}$  eine relativ stark überhitzte Schmelze ist. Man kann als Vergleichstemperatur zum Beispiel den Schmelzpunkt wählen, oder um einige Grade höhere Temperatur als die des Schmelzpunktes des betreffenden Salzes, oder schließlich eine andere passend gewählte Bezugstemperatur, bei der die Strukturen von zwei verschiedenen Salzen nahezu identisch sind. Diese Umstände muß man beim Vergleich der Leitfähigkeit verschiedener Stoffe beachten.

Die Ergebnisse der Messung bestätigen die Angaben der Literatur [7, 9], daß die Zugabe von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  die elektrische Leitfähigkeit des Kryoliths erhöht. Die Erhöhung muß der unmittelbaren Beteiligung der Lithiumionen an der Stromübertragung zugeschrieben werden, denn diese sind offenbar beweglicher als die Natriumionen.

ELEKTRICKÁ VODIVOST' ROZTAVENÉHO SYSTÉMU  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 

V. Daněk, J. Novák, M. Malinovský

Ústav anorganickéj chémie Slovenskej akadémie vied,  
BratislavaKatedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity P. J. Šafárika,  
Košice

Merala sa elektrická vodivosť tavenín sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Zistilo sa, že prísada  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  zvyšuje elektrickú vodivosť tavenín, pričom v oblasti nízkych koncentrácií prímiesí je zvýšenie menšie, než zodpovedá aditívnej priamke. S rastúcou koncentráciou sa kladný vplyv  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  zvyšuje. Spracovaním hodnôt nameranej závislosti  $\sigma = f(T)$  sa získali rovnice polyterjem mernej vodivosti čistých zložiek, ako aj jednotlivých binárnych zmesí. Potvrdilo sa, že funkciu  $\sigma = f(T)$  možno vyjadriť krivkou druhého stupňa. Ďalej sa vypočítali aktivačné energie mernej vodivosti.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ

 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ 

В. Данек, Я. Новак, М. Малиновский

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,  
БратиславаКафедра физической химии Естественного факультета  
Университета им. П. Й. Шафарика, Кошице

Была измерена электропроводность расплавов системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Оказалось, что добавка  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  повышает электропроводность расплавов, причем в области низких концентраций литиевого криолита повышение электропроводности меньше, чем отвечало бы по аддитивной прямой. С растущей концентрацией литиевого криолита его положительное влияние на электропроводность расплавов повышается. На основании обработки измеренной зависимости  $\sigma = f(T)$  были получены уравнения политежем удельной электропроводности для чистых компонентов и их смесей. Подтвердилось, что зависимость  $\sigma = f(T)$  можно выразить как кривую второй степени. Дальше были рассчитаны значения энергии активации удельной электропроводности.

Preložil M. Malinovský

## LITERATUR

1. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
2. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).
3. Bajcsy J., *Elektrotechn. obzor* **49**, 36 (1960).
4. Bajcsy J., Malinovský M., Matiašovský K., *Electrochim. Acta* **7**, 543 (1960).
5. Matiašovský K., Ordzovenský Š., Malinovský M., *Chem. zvesti* **17**, 839 (1963).
6. Edwards J. D., Taylor C. S., Russel A. S., Maranville F., *J. Electrochem. Soc.* **99**, 527 (1952).

7. Yim E. W., Feinleib M., *J. Electrochem. Soc.* **104**, 622 (1957).
8. Maschovec V. P., Petrov V. I., *Ž. prikl. chim.* **7**, 1528 (1959).
9. Abramov G. A., Kostukov A. A., Nordvik L. V., *Trudy Leningradskogo politechničeskogo instituta* **188**, 40 (1957).
10. Delimarskij J. K., Markov B. F., *Elektrochimija rasplavlenných solej*. Metallurgizdat, Moskva 1960.

*Adresse der Autoren:*

*Ing. Vladimír Daněk, Doz. Ing. Milan Malinovský, CSc., Ústav anorganické chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*

*Prom. chem. Ján Novák, Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity P. J. Šafárika, Košice.*