

E X P E R I M E N T Á L N A T E C H N I K A

Metodika merania elektrickej vodivosti roztavených fluoridov

V. DANĚK, M. MALINOVSKÝ, K. MATIAŠOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Preštudoval sa vplyv frekvencie na meranú hodnotu odporu roztaveného NaF, Li_3AlF_6 a Na_3AlF_6 . Zistilo sa, že do určitej frekvencie meraná hodnota odporu závisí od frekvencie meracieho prúdu. Hraničná frekvencia je špecifická pre jednotlivé fluoridy. Pri vyšších frekvenciách je nameraná hodnota odporu konštantná.

Pri frekvencii 18 kHz sa preštudovala závislosť mernej vodivosti fluoridu sodného od teploty a zostrojila sa polyterma mernej vodivosti NaF. Ďalej sa merala merná vodivosť tavenín v sústave Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 a zostrojila sa izoterma mernej vodivosti tejto sústavy pri 1000 °C.

Z nameraných hodnôt sa vypočítala aktivačná energia mernej vodivosti. Určila sa závislosť aktivačnej energie mernej vodivosti NaF a Li_3AlF_6 od teploty a zostrojila sa izoterma aktivačnej energie tavenín v sústave Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 pri 1000 °C.

Meranie elektrickej vodivosti fluoridov, prípadne ich zmesí s kysličníkmi a chloridmi je experimentálne značne náročné, najmä vzhľadom na agresívne vlastnosti týchto tavenín a relatívne vysokú teplotu merania. Ako konštrukčný materiál na zhotovenie vodivostnej nádoby sa v súčasnosti používa platina [1—4] alebo nitrid bóru [5]. Platinová nádobka môže slúžiť súčasne ako jedna elektróda [1, 2].

V dôsledku pomerne vysokej elektrickej vodivosti fluoridových tavenín je pri použití platiny odporová kapacita nádoby relatívne malá, čo má nepriaznivý vplyv na presnosť merania. S ohľadom na to, že samotná nádobka je z vodivého materiálu, nemôže sa odporová kapacita vypočítať na základe známych geometrických rozmerov nádoby a tepelnej rozťažnosti platiny, ale musí sa určiť kalibráciou pomocou látok, ktorých vodivosť v roztavenom stave sa stanovila s dostatočnou presnosťou.

Pri použití nevodivého nitridu bóru sa odporová kapacita takisto nemôže určiť výpočtom, pretože v dôsledku pórovitosti BN tavenina nasakuje do stien nádoby, takže nitrid bóru čiastočne stráca izolačné vlastnosti. Do výpočtu sa preto zavádza korekčný faktor, ktorý sa musí určiť experimentálne.

Stanovenie elektrickej vodivosti tavenín je komplikované aj tým, že nameraná hodnota odporu je do značnej miery ovplyvnená frekvenciou meracieho prúdu ω [3]. Pri meraní elektrickej vodivosti sa meria celková impedancia meracieho okruhu, ktorá je daná rovnicou

$$\vec{Z} = R_0 + \Delta R + \vec{X}_L + \vec{X}_C, \quad (1)$$

kde \vec{Z} = impedancia taveniny,
 R_0 = ohmický odpor taveniny,

- ΔR = relaxačný odpor taveniny,
 \vec{X}_L = indukčná zložka impedancie,
 \vec{X}_C = kapacitná zložka impedancie.

Pri vhodnej konštrukcii meracieho mostíka [2] sa meria len reálna zložka impedancie, ktorá je totožná s odporom taveniny R_X :

$$R_X = R_0 + \Delta R. \quad (2)$$

Závislosť nameranej hodnoty R_X od frekvencie meracieho prúdu pozoroval už E. Warburg [11], podľa ktorého relaxačný odpor ΔR je nepriamo úmerný druhej odmocnine frekvencie ω , kým ohmický odpor taveniny R_0 nezávisí od frekvencie meracieho prúdu. Funkcia $R_X = f(\omega^{-\frac{1}{2}})$ je podľa Warburga priamková. Na základe tejto hypotézy rozpracovali G. Jones a J. N. Christian [12] metódu, podľa ktorej sa ohmický odpor taveniny určí extrapoláciou uvedenej funkcie na nekonečnú frekvenciu, pričom hodnota R_0 je určená priesečníkom funkcie s osou ordinát. Extrapoláčnú metódu určenia R_0 ďalej rozvinul M. Kunitomi [13].

Principiálnu nesprávnosť tejto hypotézy v prípade taveninových sústav dokázali H. Winterhager a L. Werner [3], ktorí sledovali závislosť $R_X = f(\omega)$ pri niektorých dusičnancoch a chloridoch a zistili, že odpor R_X dosahuje konštantnú hodnotu pri určitej konečnej frekvencii, ktorá závisí od druhu roztavenej soli a od použitých elektród. Podľa [3] v prípade roztaveného dusičnanu draselného sa pri použití poplatinovaných elektród namerali konštantné hodnoty odporu pri frekvencii ca 20 kHz, zatiaľ čo s elektródami z lesklej platiny až pri frekvenciách vyšších než 50 kHz.

Z uvedeného vyplýva, že pri dostatočne vysokej frekvencii možno ΔR zanedbať a rovnica (2) sa redukuje na tvar $R_X = R_0$, takže hodnota meraného odporu R_X je prakticky totožná s ohmickým odporom taveniny R_0 .

Vzhľadom na závislosť $R_X = f(\omega)$ a experimentálnu náročnosť merania nie je prekvapujúce, že hodnoty elektrickej vodivosti jednotlivých fluoridov, prípadne ich zmesí, udávané rozličnými autormi, v mnohých prípadoch sa podstatne líšia. Napríklad v prípade mernej elektrickej vodivosti NaF pri 1020 °C sú v literatúre [5–10] uvedené hodnoty v rozmedzí 3,32–5,6 ohm⁻¹ cm⁻¹.

Cieľom tejto práce bolo určiť závislosti meraného odporu R_X roztaveného NaF, Li₃AlF₆ a Na₃AlF₆ od frekvencie meracieho prúdu a zmerať elektrickú vodivosť tavenín v sústave Li₃AlF₆–Na₃AlF₆ pri frekvencii 18 kHz.

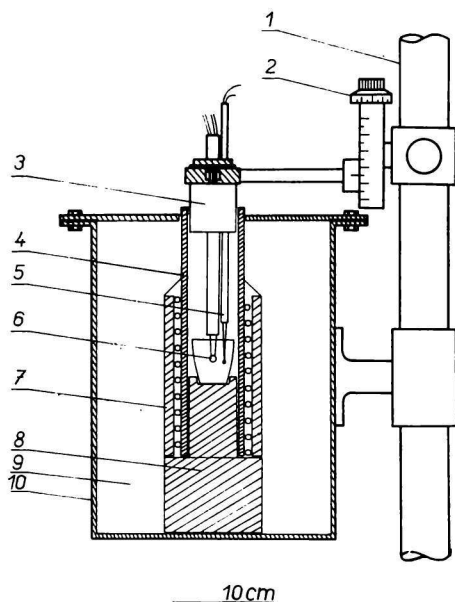
Experimentálna časť

Zariadenie

Meranie sa uskutočnilo v peci vlastnej konštrukcie (obr. 1). Pec sa vyhrievala špirálou zo zliatiny Pt30Rh (\varnothing drótu 0,5 mm), vinutou na degussitovej rúrke, ktorá slúžila ako šachta pece. Príkon pece bol ca 600 W a reguloval sa pomocou autotransformátora. Teplotný gradient pri chladnutí vzorky sa mohol ľubovoľne voliť nastavením príkonu. Platinový téglik s taveninou bol umiestnený na alundovej podložke v strede ohrievaného priestoru pece. Použili sa elektródy z lesklej platiny tvaru disku o priemere 5 mm. Každá elektróda mala prúdový a napäťový prívod zo zliatiny Pt30Ir o priemere 0,5 mm. Prívody sa viedli v alundovej štvorkapiláre, upevnenej v alundovej hlavici, ktorá zároveň

Obr. 1. Pec.

1. vodiaca tyč; 2. mikrometrická skrutka;
3. alundová hlavica; 4. degussitová rúrka;
5. termočlánok; 6. elektródy; 7. ohrievací
článok; 8. alundová podložka; 9. kysličník
hlinitý (izolácia); 10. plášť pece



slúžila ako uzáver pece. Elektródy sa ponárali do taveniny pomocou mikrometrickej skrutky s presnosťou $\pm 0,01$ mm do hĺbky 7 mm. Mikrometrická skrutka bola upevnená na pevnej vodiacej tyči.

Na meranie odporu taveniny sa použil Thompsonov mostík, ktorého schéma je uvedená v práci [2]. Mostík sa napájal z tónového generátora s nastaviteľným prúdom, ktorého frekvencia sa dala meniť v rozmedzí 0–30 kHz. Ako indikátor fázového posunu sa použil fázový voltmeter typu B 5-1, ktorý pracoval spoľahlivo až do frekvencie 18 kHz.

S ohľadom na rozmery elektród a požiadavku čo najmenšieho potenciálneho spádu medzi elektródami sa meranie uskutočnilo s prúdom 10 mA. Pri zvyšovaní prúdu rástlo napätie a zväčšovala sa prúdová hustota na elektródach, čo viedlo ku skresľovaniu výsledkov pravdepodobne v dôsledku reakcií na elektródach.

Merná vodivosť meranej vzorky sa vypočítala z nameranej hodnoty R_0 taveniny a zo známej odporovej kapacity nádoby podľa vzťahu

$$\sigma = \frac{C}{R_0}, \quad (3)$$

kde σ = merná elektrická vodivosť ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$),
 C = odporová kapacita nádoby (cm^{-1}).

Odporová kapacita nádoby sa určila kalibráciou pomocou roztaveného Na_3AlF_6 , pričom sa ako merná vodivosť kryolitu pri 1000 °C prijala hodnota $2,80 \text{ ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [1, 2, 5]. Odporová kapacita, ktorá sa určovala vždy znova pre každú sériu meraní, menila sa v rozmedzí 0,581–0,607 cm^{-1} . Zmena v priebehu jednej série meraní bola menšia než $\pm 1 \%$.

Chyba individuálneho merania bola menšia než $\pm 2 \%$.

Na meranie teploty sa použil termočlánok Pt/Pt10Rh, kalibrovaný na body topenia KCl, NaCl, Na_2SO_4 a K_2SO_4 . Horúci spoj termočlánku bol umiestnený v tavenine medzi

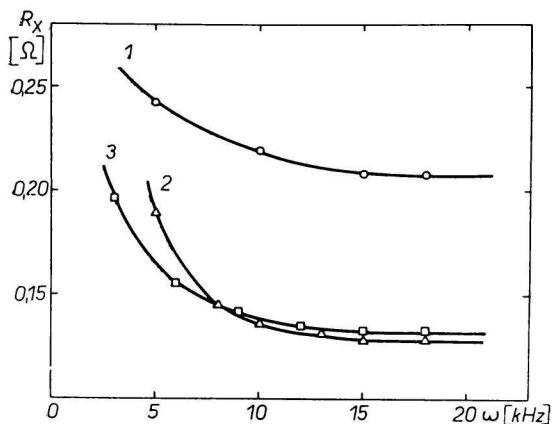
elektrodami. Napätie z termočlánku sa viedlo cez frekvenčný filter, kde sa eliminovalo striedavé napätie indukované v peci do termočlánku, do líniového kompenzačného zapisovača typu eK BT1EN, ktorý plynule registroval krivku chladnutia vzorky. Teplota, pri ktorej bol mostík v rovnováhe, indikovala sa na krivke chladnutia krátkym impulzom.

Chemikálie

Pri práci sa použil NaF „pre monokryštály“ a ručne vyberaný grónsky prírodný kryolit. Teplota topenia Na_3AlF_6 bola $1006 \pm 1^\circ\text{C}$, obsah fluóru 54,72 %, čo zodpovedá prakticky čistému kryolitu. Li_3AlF_6 sa pripravil z LiF p. a. a sublimovaného AlF_3 stave-
ním v stechiometrickom pomere.

Výsledky a diskusia

Na obr. 2 je závislosť odporu R_X od frekvencie meracieho prúdu pre NaF, Li_3AlF_6 a Na_3AlF_6 za použitia obyčajných platinových elektród. Celkový charakter závislosti $R_X = f(\omega)$ je vo všetkých troch prípadoch rovnaký: pri zvyšovaní frekvencie hodnota meraného odporu taveniny klesá a pri určitej frekvencii sa ustáľuje na konštantnej hodnote. Konštantná hodnota odporu sa v prípade Na_3AlF_6 dosiahne pri ca 18 kHz, pre NaF a Li_3AlF_6 pri ca 15 kHz. S ohľadom na to, že priebeh funkcie $R_X = f(\omega)$ je pre každú látku charakteristický, je zrejmé, že meranie pri nižších frekvenciách vedie k nesprávnym výsledkom, aj keď sa pri kalibrácii meracej nádoby vychádza zo správnych hodnôt elektrickej vodivosti látok použitých na kalibráciu.

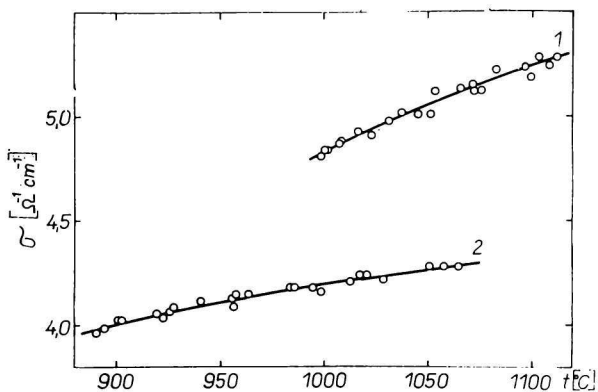


Obr. Závislosť odporu R_X od frekvencie meracieho prúdu ω .
1. Na_3AlF_6 ; 2. NaF; 3. Li_3AlF_6 .

V druhej časti práce sa určil vplyv teploty na mernú elektrickú vodivosť NaF a Li_3AlF_6 . Z nameraných hodnôt sa pomocou metódy najmenších štvorcov za použitia počítača ZRA-1 vypočítali rovnice $\sigma = f(t)$ a zostrojili sa polytermy elektrickej vodivosti NaF a Li_3AlF_6 (obr. 3). Závislosť vodivosti od teploty je vyjadrená rovnicami druhého stupňa:

$$\sigma_{\text{NaF}} = -8,1299 + 21,2292 \cdot 10^{-3} t - 8,2636 \cdot 10^{-6} t^2, \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = -0,7844 + 8,4400 \cdot 10^{-3} t - 3,4658 \cdot 10^{-6} t^2. \quad (5)$$



Obr. 3. Závislosť mernej elektrickej vodivosti σ od teploty.

1. NaF; 2. Li_3AlF_6 .

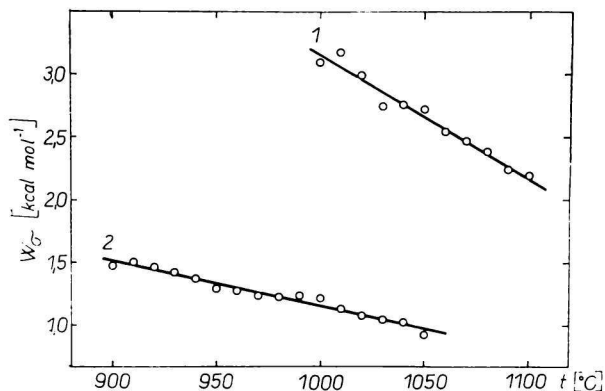
Vypočítaním mernej vodivosti NaF pri teplote 1020°C pomocou rovnice (4) sa určila hodnota mernej elektrickej vodivosti $4,93 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, ktorá je v dobrom súlade so zodpovedajúcimi hodnotami v prácach [5, 9]. Hodnota mernej elektrickej vodivosti Li_3AlF_6 pri 1000°C , nameraná v tejto práci $4,19 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, je takisto vo veľmi dobrom súlade s hodnotou $4,12 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, extrapolovanou na základe údajov práce [5], kde sa pri meraní použila nádobka z nitridu bóru.

Zo smernice dotyčnice v jednotlivých bodoch logaritmickej závislosti

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{W_{\sigma}}{2,3 RT}$$

sa vypočítala aktivačná energia a zostrojili sa polytermy aktivačnej energie mernej elektrickej vodivosti NaF a Li_3AlF_6 (obr. 4).

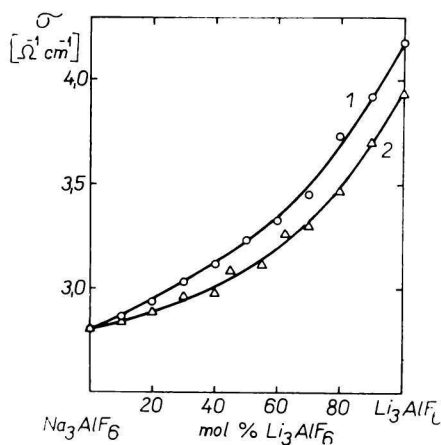
V poslednej časti práce sa merala merná elektrická vodivosť tavenín v sústave Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 pri frekvencii 18 kHz. Túto sústavu preštudovalo niekoľko autorov



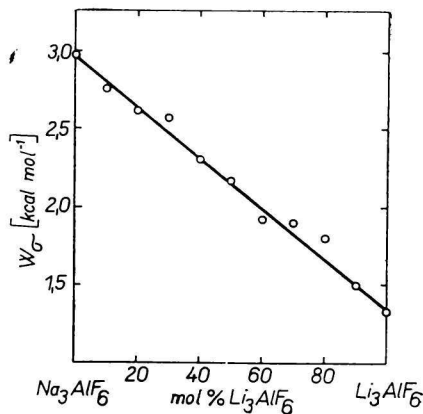
Obr. 4. Závislosť aktivačnej energie mernej elektrickej vodivosti W_{σ} od teploty.

1. NaF; 2. Li_3AlF_6 .

[14–16]. Výsledky práce V. Daňka a spolupracovníkov [16] sú v pomerne dobrom súlade s prácou G. A. Abramova a spolupracovníkov [15]. V obidvoch prípadoch sa použila rovnaká metóda a rádovo rovnaká frekvencia meracieho prúdu. Údaje V. P. Mašovca a V. I. Petrova [14] sa od práce [16] podstatne líšia, nielen pokiaľ ide o nameranú hodnotu špecifickej vodivosti Li_3AlF_6 , ale aj z hľadiska celkového charakteru závislosti mernej vodivosti ako funkcie zloženia. S ohľadom na to, že frekvencia meracieho prúdu bola v obidvoch prípadoch rovnaká (5 kHz v práci [16] a 5,5 kHz v práci [14]), možno tento rozpor pripísať nedokonalosti zariadenia a nevhodnému postupu pri kalibrácii odporovej kapacity meracej nádoby v práci [14].



Obr. 5. Merná elektrická vodivosť tavenín v sústave Li_3AlF_6 – Na_3AlF_6 pri 1000 °C. 1. táto práca; 2. podľa [16].



Obr. 6. Aktivačná energia mernej elektrickej vodivosti W_σ tavenín v sústave Li_3AlF_6 – Na_3AlF_6 pri 1000 °C.

Na obr. 5 je izoterma mernej elektrickej vodivosti tavenín v sústave Li_3AlF_6 – Na_3AlF_6 pri 1000 °C zostrojená na základe výsledkov tejto práce. Pre porovnanie je uvedená aj zodpovedajúca izoterma z našej predchádzajúcej práce [16], kde sa pri meraní použil prúd o frekvencii 5 kHz. Z obr. 5 je zrejmé, že hodnoty vodivosti, namerané pri 18 kHz, sú vyššie než zodpovedajúce hodnoty v práci [16]. Príčiny tohto rozdielu boli ozrejmnené v prvej časti diskusie.

Na obr. 6 je závislosť aktivačnej energie mernej elektrickej vodivosti tavenín v sledovanej sústave pri 1000 °C od zloženia taveniny, zostrojená na základe nameraných hodnôt. Smernica tejto závislosti sa líši od smernice izotermny aktivačnej energie mernej vodivosti tavenín v tejto sústave, uvedenej v práci [16]. Rozdiel je dôsledkom nízkej frekvencie meracieho prúdu v práci [16].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДОВ

В. Данек, М. Малиновский, К. Матяшовский

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Изучалось влияние частоты на измеряемое значение сопротивления расплавленного NaF , Li_3AlF_6 и Na_3AlF_6 . Нашли, что до определенной частоты измеренное значение сопротивления зависит от частоты измеряющего тока. Граничная частота является характеристической величиной для отдельных фторидов. При более высоких частотах измеренное сопротивление имеет постоянное значение.

При частотах 18 *кГц* изучалась зависимость удельной электропроводности фторида натрия от температуры и была построена политерма удельной электропроводности NaF . Далее измерялась удельная электропроводность расплавов системы Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 и была построена изотерма удельной электропроводности этой системы при 1000°.

На основе измеренных значений была рассчитана энергия активации удельной электропроводности. Определилась зависимость энергии активации удельной электропроводности NaF и Li_3AlF_6 от температуры и была построена изотерма энергии активации расплавов системы Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 при 1000°

Перевела Т. Диллингерова.

MESSMETHODIK DER ELEKTRISCHEN LEITFÄHIGKEIT
GESCHMOLZENER FLUORIDE

V. Daněk, M. Malinovský, K. Matiašovský

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Untersucht wurde der Einfluß der Frequenz auf den Messwert des Widerstandes in geschmolzenem NaF , Li_3AlF_6 und Na_3AlF_6 . Es wurde festgestellt, daß bis zu einer bestimmten Frequenz, der Messwert des Widerstandes von der Frequenz abhängig ist. Die Grenzfrequenz ist für die einzelnen Fluoride spezifisch. Bei höheren Frequenzen ist der Messwert des Widerstandes konstant.

Bei der Frequenz von 18 kHz wurde die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von Natriumfluorid untersucht und die Polytherme der spezifischen Leitfähigkeit von NaF konstruiert. Weiter wurde die spezifische Leitfähigkeit der Schmelzen im System Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 gemessen und die Isotherme der spezifischen Leitfähigkeit dieses Systems bei 1000 °C konstruiert.

Auf Grund der gemessenen Werte wurde die Aktivierungsenergie der spezifischen Leitfähigkeit berechnet. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie der spezifischen Leitfähigkeit von NaF und Li_3AlF_6 wurde bestimmt und die Isotherme der Aktivierungsenergie der Schmelzen im System Li_3AlF_6 — Na_3AlF_6 bei 1000 °C wurde konstruiert.

Übersetzte T. Guttmannová

LITERATÚRA

1. Edwards J. D., Taylor C. S., Russel A. A., Maranville L. F., *J. Electrochem. Soc.* **99**, 527 (1952).
2. Bajcsy J., Malinovský M., Matiašovský K., *Electrochim. Acta* **7**, 543 (1962).
3. Winterhager H., Werner L., *Präzisions-Messverfahren zur Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschmolzener Salze*. Westdeutscher Verlag, Köln 1956.
4. Abramov G. A., Veťukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminiija*. Metallurgizdat, Moskva 1953.
5. Yim E. W., Feinleib M., *J. Electrochem. Soc.* **104**, 622, 626 (1957).
6. Arndt K., Kalass W., *Z. Elektrochem.* **30**, 12 (1924).
7. Edwards J. D., Taylor C. S., Cosgrove L. A., Russel A. S., *J. Electrochem. Soc.* **100**, 508 (1953).
8. Batašev K. P., *Legkije metally* **10**, 48 (1936).
9. Winterhager H., Werner L., *Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschmolzener Fluoride*. Westdeutscher Verlag, Köln 1957.
10. Klemm A., *Transport Properties of Molten Salts* v knihe *Molten Salt Chemistry* (red. M. Blander), 535—606. Interscience Publishers, New York 1964.
11. Warburg E., *Wied. Ann.* **67**, 493 (1899).
12. Jones G., Christian J. N., *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 272 (1935).
13. Kunitomi M., *J. Chem. Soc. Japan* **64**, 1242 (1943).
14. Mašovec V. P., Petrov V. I., *Ž. prikl. chim.* **32**, 1528 (1959).
15. Abramov G. A., Kostukov A. A., Nordvik L. V., *Trudy Leningradskogo politechničeskogo instituta*, Nr. 188, 40 (1957).
16. Daněk V., Malinovský M., Novák J., *Chem. zvesti* **21**, 832 (1967).

Do redakcie došlo 11. 1. 1968

Adresa autorov:

Ing. Vladimír Daněk, doc. Ing. Milan Malinovský, CSc., Ing. Kamil Matiašovský, CSc., Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.