

## FYZIKÁLNO-CHEMICKÁ ANALÝZA NIEKTORÝCH SÚSTAV DÔLEŽITÝCH Z HĽADISKA VÝROBY HLINÍKA (V) LIKVIDUS KRYOLITOVÉHO UHLA SÚSTAVY $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave  
Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej  
v Bratislave

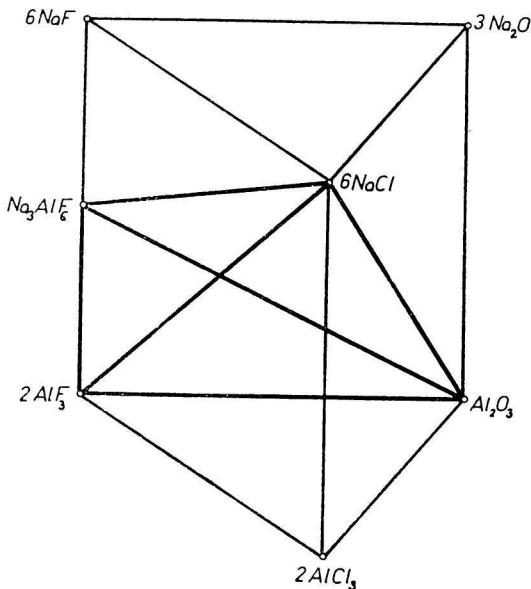
### Úvod

V práci sa sleduje súčasný vplyv prísad  $\text{AlF}_3$  a  $\text{NaCl}$  na zníženie teploty primárnej kryštalizácie tavenín sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$  a na rozpustnosť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v tavenine.

Pôsobenie prísady  $\text{AlF}_3$  sa už podrobne preštudovalo [1—3]. Podľa A. I. Belajeva [3] prísada  $\text{AlF}_3$  do elektrolytu na výrobu hliníka znižuje teplotu primárnej kryštalizácie a špecifickú váhu taveniny a zväčšuje medzifázové napätie na rozhraní hliník—elektrolyt, čo sa prejaví znížením rozpustnosti hliníka v elektrolyte. Preto sa dnes pri výrobe hliníka bežne používajú „kyslé“ elektrolyty, t. j. elektrolyty s K.P. < 3. Na druhej strane pri vysokej koncentrácii  $\text{AlF}_3$  v elektrolyte sa straty na hliníku zvyšujú v dôsledku reakcie  $2 \text{Al} + \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons 3 \text{Al}^+$ , rovnováha ktorej sa pri zvyšovaní koncentrácie trojmocných katiónov  $\text{Al}^{3+}$  posúva vpravo. Prísada  $\text{AlF}_3$  znižuje i elektrickú vodivosť elektrolytu.

Vplyv prísady  $\text{NaCl}$  sa doteraz nepreštudoval systematicky. Na základe niektorých meraní, zatiaľ predovšetkým informatívneho charakteru [3, 4, 9], možno túto prísadu považovať za nádejnú najmä so zreteľom na niektoré parametre (napríklad elektrickú vodivosť), na ktoré  $\text{AlF}_3$  pôsobí nepriaznivo. Sledovanie súčasného vplyvu oboch prísad je dôležité aj vzhľadom na predpoklad uvedený v našej predchádzajúcej práci [6], že prísada  $\text{NaCl}$  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. Preto zvýšenie aktivity  $a_{\text{Na}^+}$  sa bude pravdepodobne musieť kompenzovať zvyšovaním koncentrácie  $\text{AlF}_3$  v elektrolyte, t. j. znižovaním K.P. Z tohto hľadiska bolo potrebné ako podklad pre ďalší výskum zostrojiť likvidus sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaCl}$ .

Táto sústava je priestorovým rezom štvorzložkovej recipročnej sústavy  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Al}^{3+} \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  (obr. 1). Sledovaná oblasť koncentračného štvorstena sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  (obr. 2) je ohraničená časťami troch hrán zodpovedajúcich dvojzložkovým sústavám  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$  a kryolitovými uhlami koncentračných trojuholníkov trojzložkových sústav  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—NaCl}$  a  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ .



Obr. 1. Štvorzložková recipročná sústava  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Na}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ .

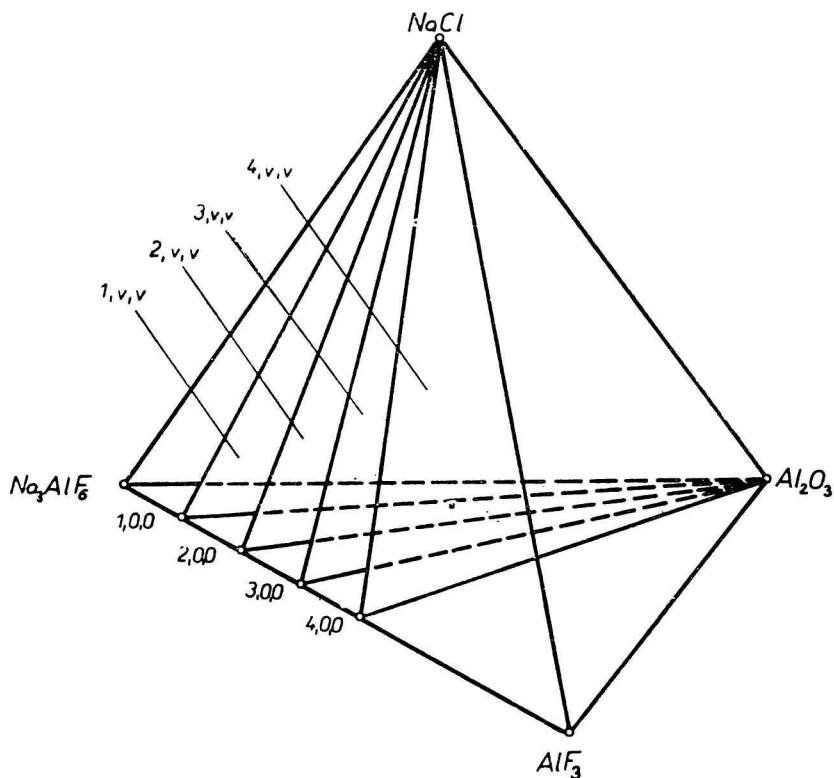
Sústava  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$  sa viackrát preštudovala buď samostatne, alebo ako časť sústavy  $\text{NaF—AlF}_3$ . Údaje rozličných autorov sú zhrnuté v práci [1]. V poslednom čase zostrojil fázový diagram tejto sústavy N. W. F. Phillips [9]. Zostrojený diagram je v dobrom súlade s údajmi v práci [1].

Sústavu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$  preštudovali viacerí autori [1, 2, 8]. Sústavu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—NaCl}$  preštudoval N. W. F. Phillips [9] a autori [5].

Fázový diagram trojzložkovej sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  zostrojil G. A. Abramov so spolupracovníkmi [1]. Likvidus sústavy zostrojil aj N. W. F. Phillips [9]. Údaje obidvoch autorov sa značne rozchádzajú.

Likvidus sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  zostrojil N. W. F. Phillips [9] a autori [6].

Sústava  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—NaCl}$ , pokiaľ nám je známe, doteraz sa nepreštudovala.



Obr. 2. 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.

### Experimentálna časť

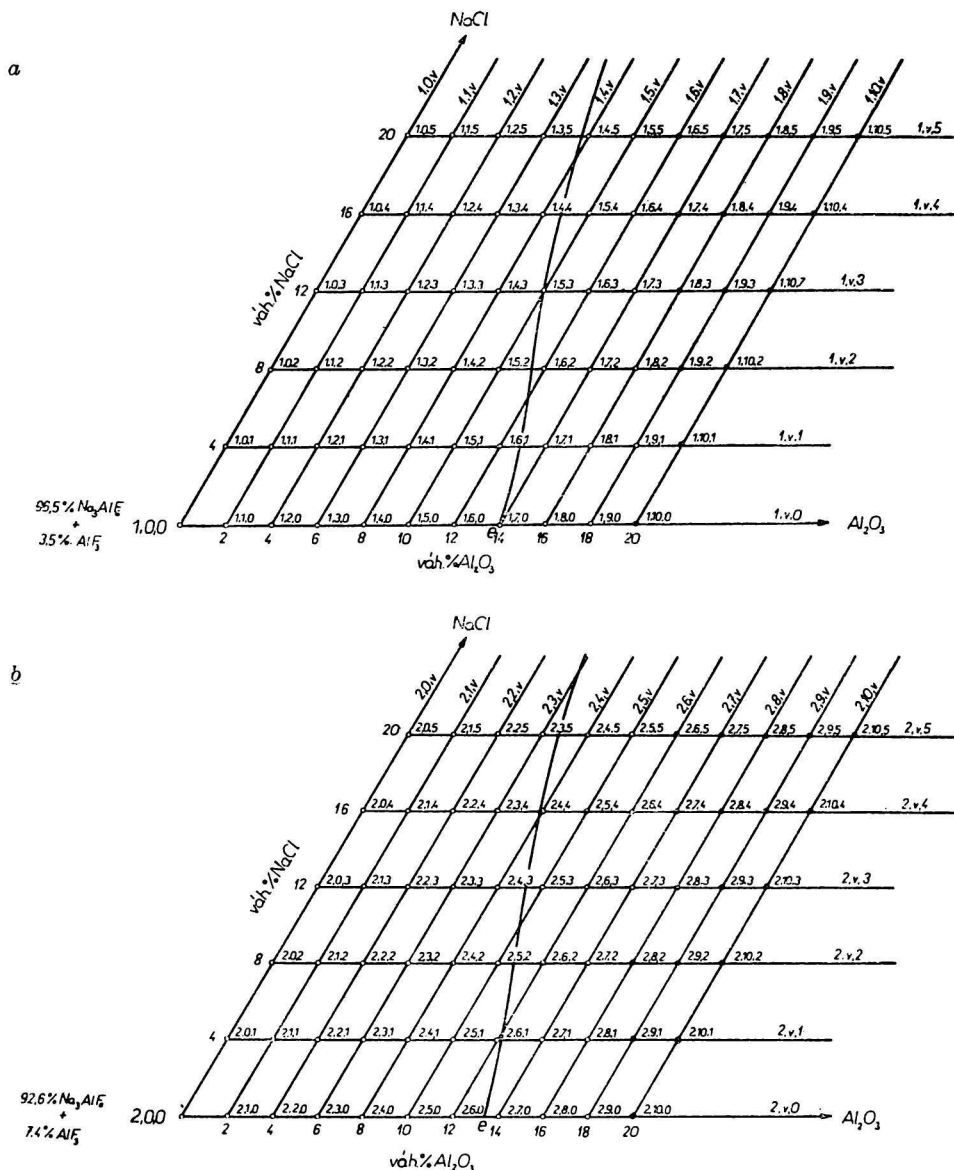
Kryolitový uhol sústavy sa preštudoval vizuálnou metódou a metódou termickej analýzy. Pracovný postup, použité chemikálie a zariadenie boli rovnaké ako pri práci [5, 6].

Ako hranice sledovanej oblasti sa volili tieto koncentrácie zložiek: 16,6 %  $\text{AlF}_3$ ,\* 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20 %  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  do 100 %. Koncentrácia 16,6 %  $\text{AlF}_3$  v sústave  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$  odpovedá K.P. = 2. Vyššie koncentrácie  $\text{AlF}_3$  sa v praxi nepoužívajú. Pre voľbu hraničných koncentrácií  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{NaCl}$  slúžili rovnaké kritériá ako v práci [6].

V koncentračnom štvorstene sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  sa viedli vrcholmi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{NaCl}$  štyri rovinné rezy (obr. 2), ktoré pretínajú stranu  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$  v bodoch 1,0,0; 2,0,0; 3,0,0 a 4,0,0, odpovedajúcich K.P. = 2,75 (= 3,5 %  $\text{AlF}_3$  — rez 1,v,v), K.P. = 2,5 (= 7,4 %  $\text{AlF}_3$  — rez 2,v,v), K.P. = 2,25 (= 11,8 %  $\text{AlF}_3$  — rez 3,v,v) a K.P. = 2 (= 16,6 %  $\text{AlF}_3$  — rez 4,v,v). Likvidus kryolitového uhla hraničnej sústavy sa zostrojil pri štúdiu sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaF}_2\text{—NaCl}$  [6].

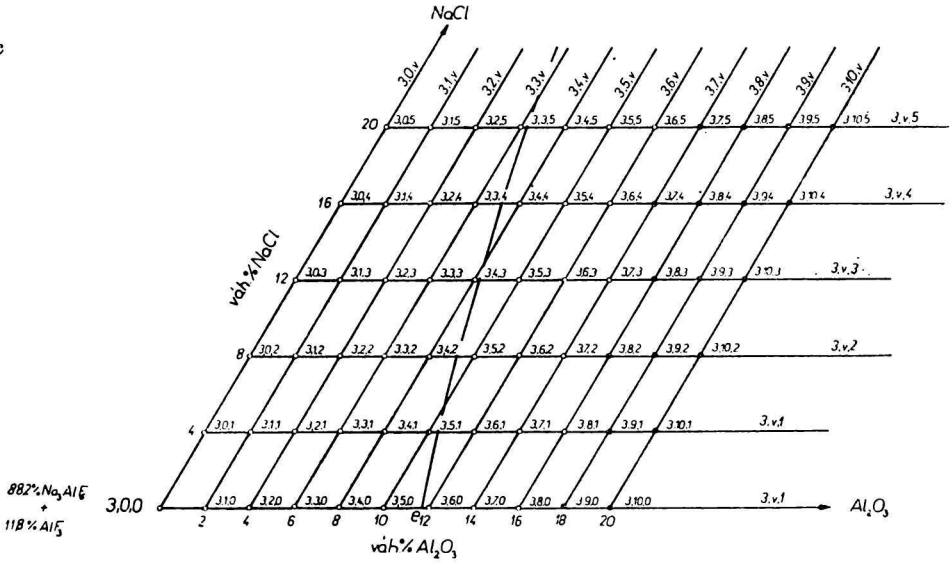
\* Koncentrácie zložiek sú vyjadrené vo váhových %.

V koncentračných trojuholníkoch týchto rezov sa sledovalo dovedna 185 vzoriek, ktorých figuratívne body sú priesečníkmi priamkových rezov odpovedajúcich izokoncentrátam 2, 4 ..., 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a izokoncentrátam 4, 8 ..., 20 %  $\text{NaCl}$ . Koncentračné trojuholníky rovinných rezov s vyznačením priamkových rezov a figuratívnych bodov sledovaných vzoriek sú na obr. 3.

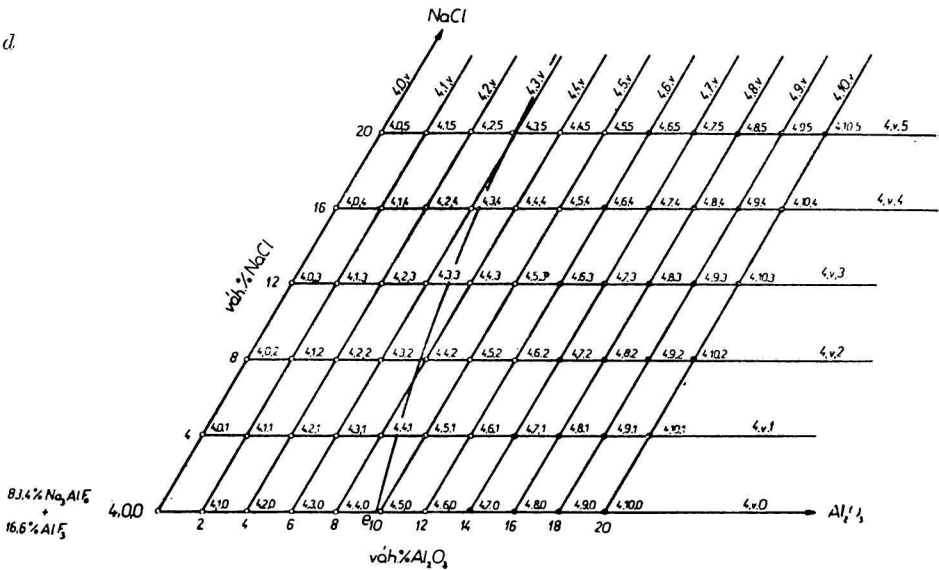


Obr. 3. Kryolitový uhol koncentračných trojuholníkov  
a — rez 1, v, v; b — rez 2, v, v;

c



d



rovinných rezov s vyznačením priamkových rezov a bodov.

c — rez 3, v, v; d — rez 4, v, v.

Vzorok s teplotou primárnej kryštalizácie vyššou než 1050 °C (vzorok, ktorých figuratívne body sú v koncentračných trojuholníkoch na obr. 3 označené plným čiernym krúžkom) sa nesledovali, keďže by to bolo zbytočné vzhľadom na zameranie našej práce. Rezy a body sú označené rovnakým spôsobom ako v práci [7] a v predchádzajúcich prácach. Ako jednotky dĺžky sa pre jednotlivé zložky volili: pre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2 %, pre NaCl 4 %; pre  $\text{AlF}_3$  body odpovedajúce K.P. = 2,75; 2,5; 2,25 a 2.

### Diskusia

Na základe nameraných hodnôt sa zostrojili likvidusy priamkových rezov prislúchajúcich rovinným rezom 1, v, v (obr. 4), 2, v, v (obr. 5), 3, v, v (obr. 6) a 4, v, v (obr. 7). Likvidusy sú označené rovnako ako odpovedajúce priamkové rezy v koncentračných trojuholníkoch rovinných rezov.

Likvidusy kryolitového uhla rovinných rezov 1, v, v — 4, v, v (obr. 9—12) sa zostrojili metódou vyhodnotenia likvidusov priamkových rezov.

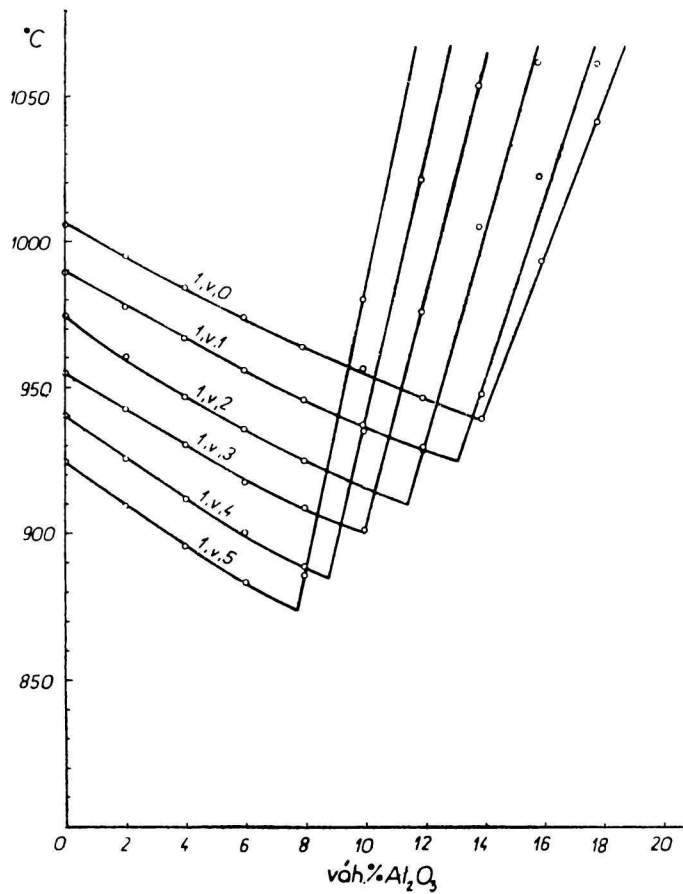
Pri porovnaní zostrojených likvidusov je zrejmé, že majú rovnaký charakter ako likvidus kryolitového uhla sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ —NaCl (obr. 8). Na likvidusoch všetkých rezov vystupujú dve oblasti primárnej kryštalizácie, ktoré sa stykajú v čiare sekundárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Oblasť primárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  je ohraničená stranami koncentračného trojuholníka a čiarou sekundárnej kryštalizácie. Oblasť primárnej kryštalizácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je charakterizovaná silným sklonom likvidusa.

Z priebehu čiary sekundárnej kryštalizácie na všetkých diagramoch je zrejmé, že prísada NaCl znižuje rozpustnosť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v kryolite, prípadne v taveninách sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ , a to či ide o rozpustnosť v bode, ktorý je priesečníkom izokoncentráty NaCl s čiarou sekundárnej kryštalizácie, alebo ide o izotermickú rozpustnosť (rozdiel medzi obidvoma hodnotami je malý v dôsledku silného sklonu likvidusa v oblasti primárnej kryštalizácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Stupeň zníženia rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sa dá jednoducho odčítať z príslušných grafov na obr. 8—12.

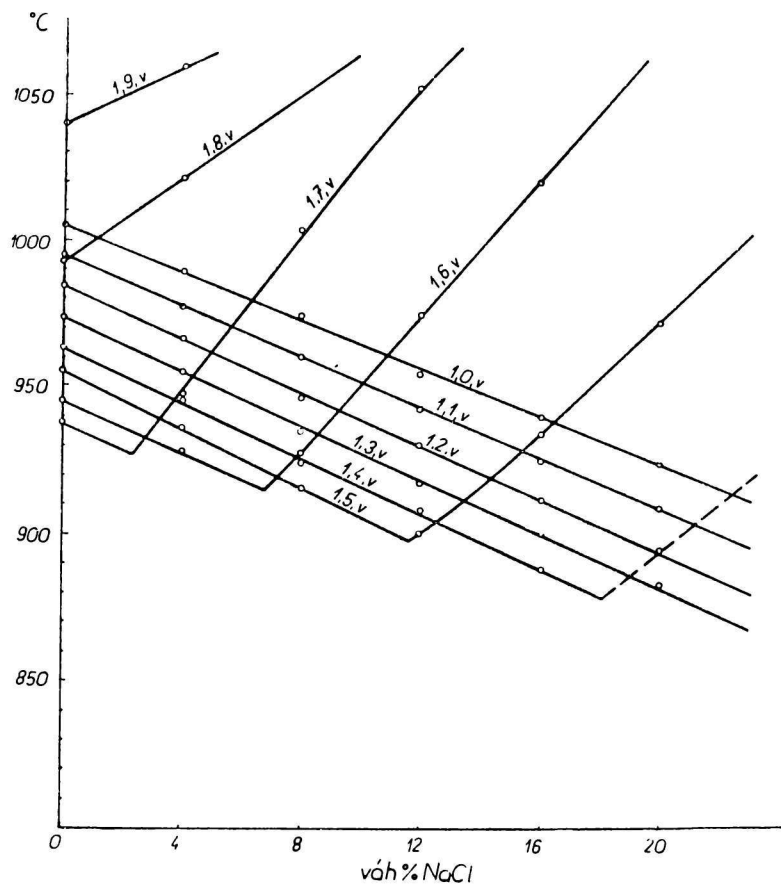
Na druhej strane prísada NaCl spôsobuje značné zníženie teploty primárnej kryštalizácie tavenín sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Napríklad pri K.P. = 2,75 znižuje prísada 20 % NaCl teplotu primárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  zhruba o 90 °C. V prípade primárnej kryštalizácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je tento rozdiel ešte výraznejší, avšak táto oblasť neprichádza do úvahy pre praktické využitie pri výrobe hliníka.

Prísada  $\text{AlF}_3$  pri posudzovaní na základe rovnakých kritérií (zníženie rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zníženie teploty primárnej kryštalizácie) pôsobí podobne, pričom vplyv  $\text{AlF}_3$  na zníženie teploty primárnej kryštalizácie, ako aj rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je menší než vplyv NaCl.

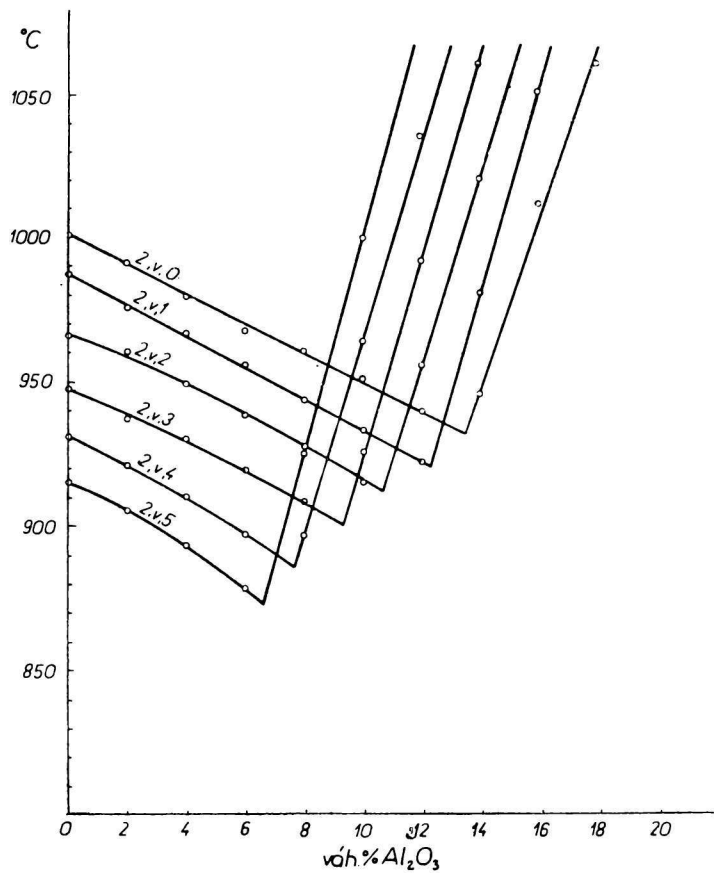
Pri porovnaní likvidusov kryolitových uhlov (obr. 8—12) je zrejmé, že čiara sekundárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$  sa so stúpajúcou koncen-



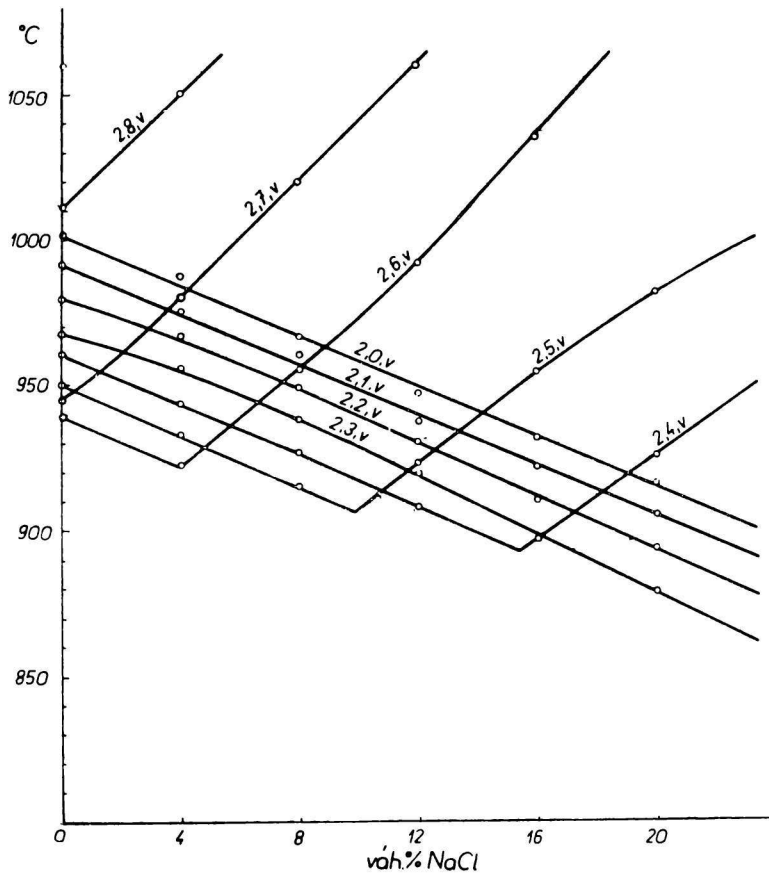
Obr. 4a. Likvidusny rezov 1,v,0 — 1,v,5.



Obr. 4b. Likvidusny rezov 1,0,v — 1,9,v.

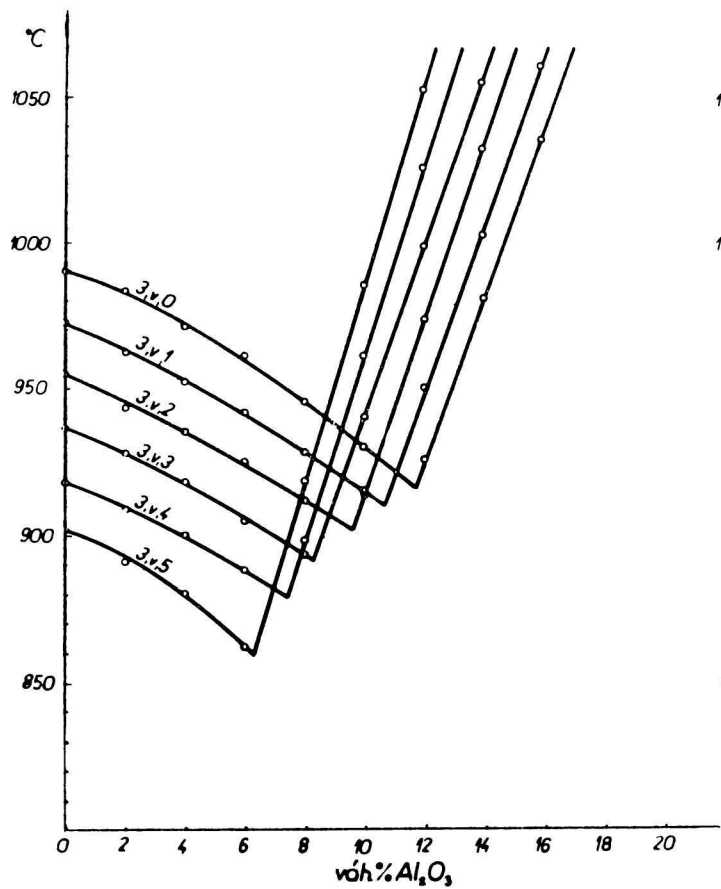


Obr. 5a. Likvidusy rezov 2, v, 0 — 2, v, 5.

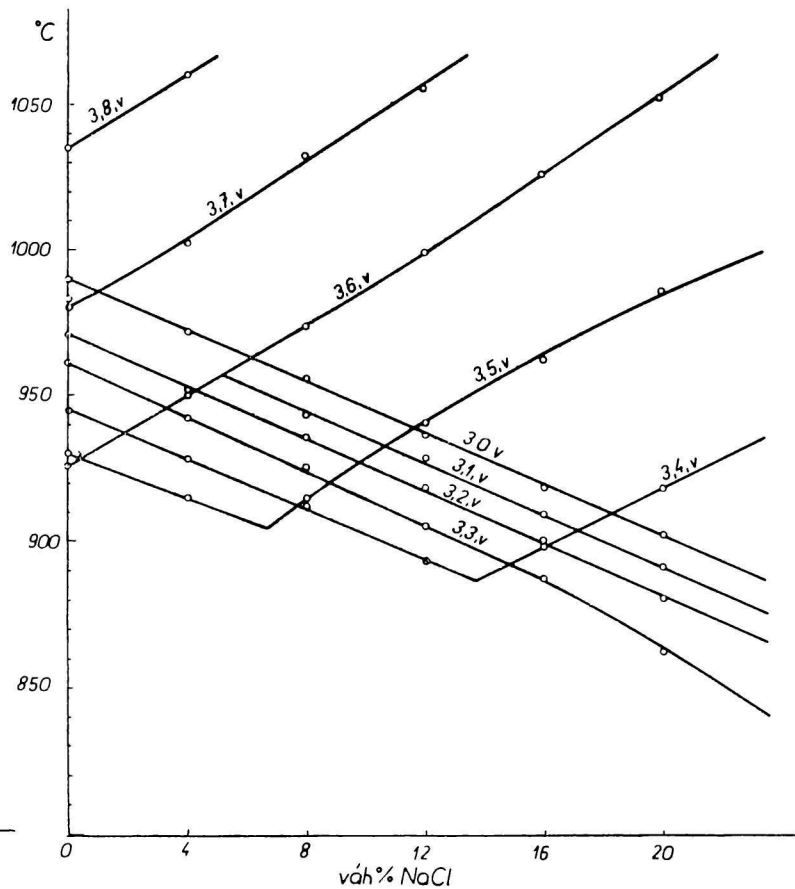


Obr. 5b. Likvidusy rezov 2, 0 v — 2, 8, v.

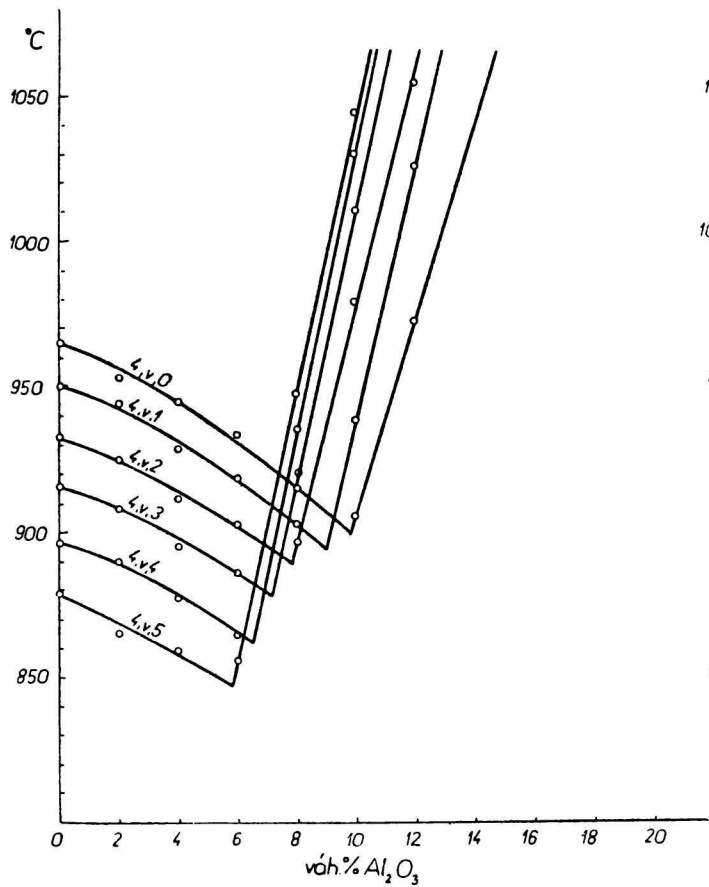




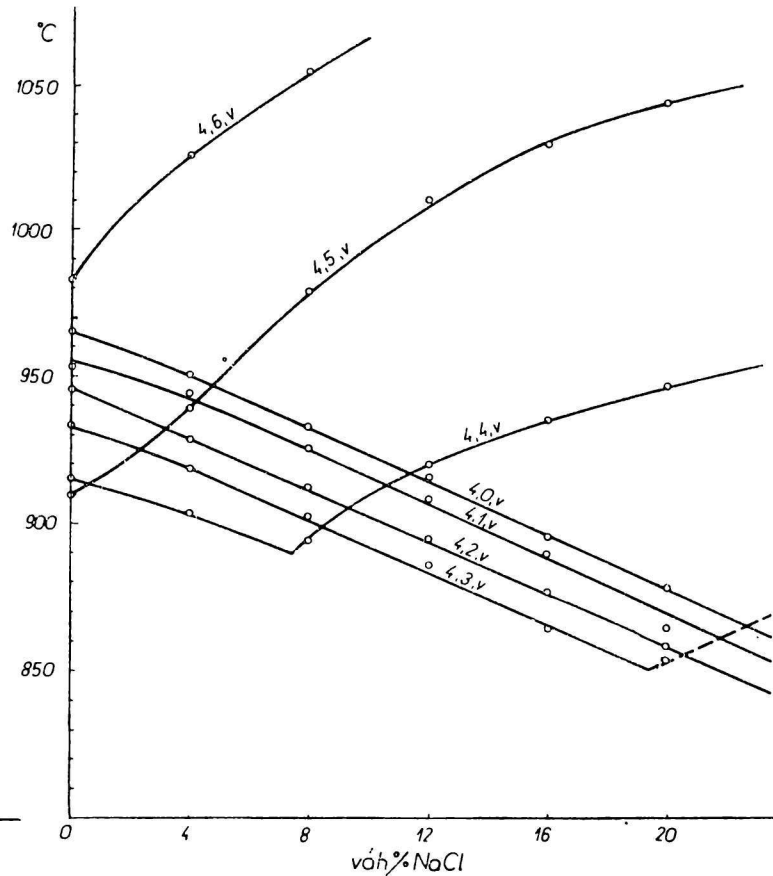
Obr. 6a. Likvidusy rezov 3, v, 0 — 3, v, 5.



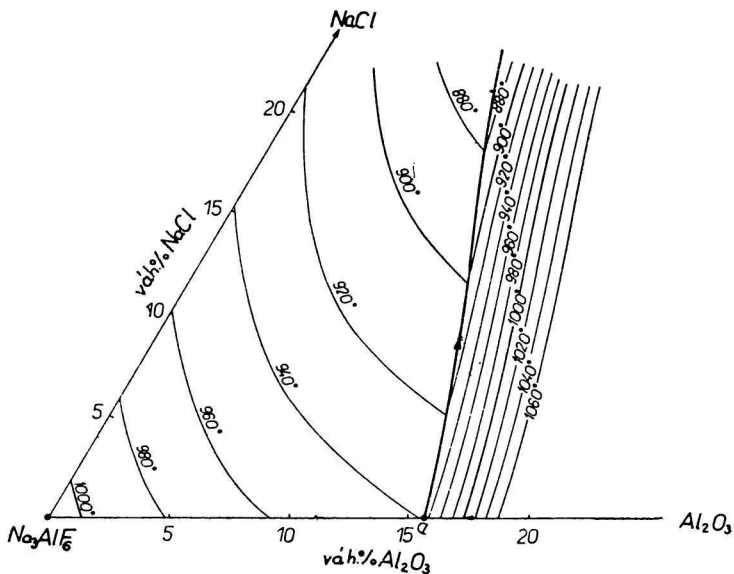
Obr. 6b. Likvidusy 3, 0, v — 3, 8, v.



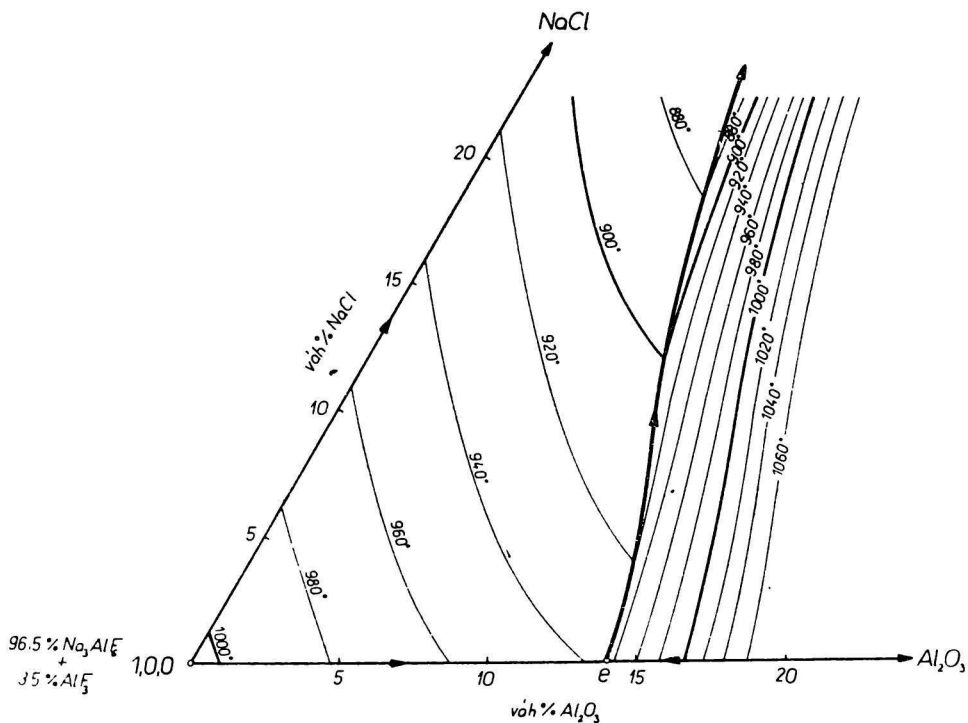
Obr. 7a. Likvidusy rezov 4,v,0 — 4,v,5.



Obr. 7b. Likvidusy rezov 4,0,v — 4,6,v.

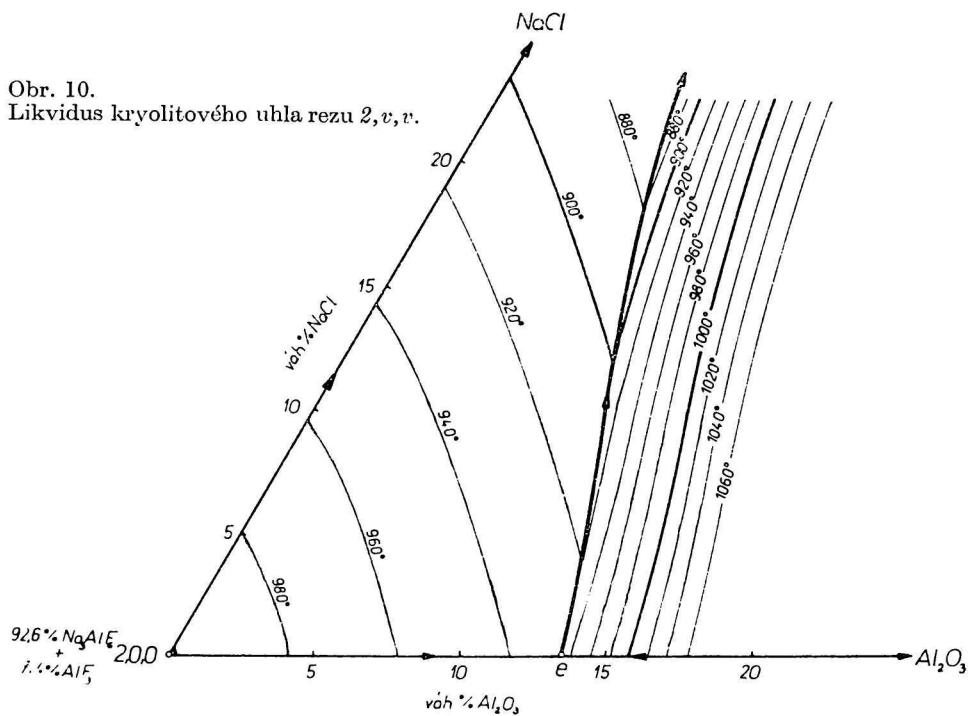


Obr. 8. Likvidus kryolitového uhla systému  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{NaCl}$ .

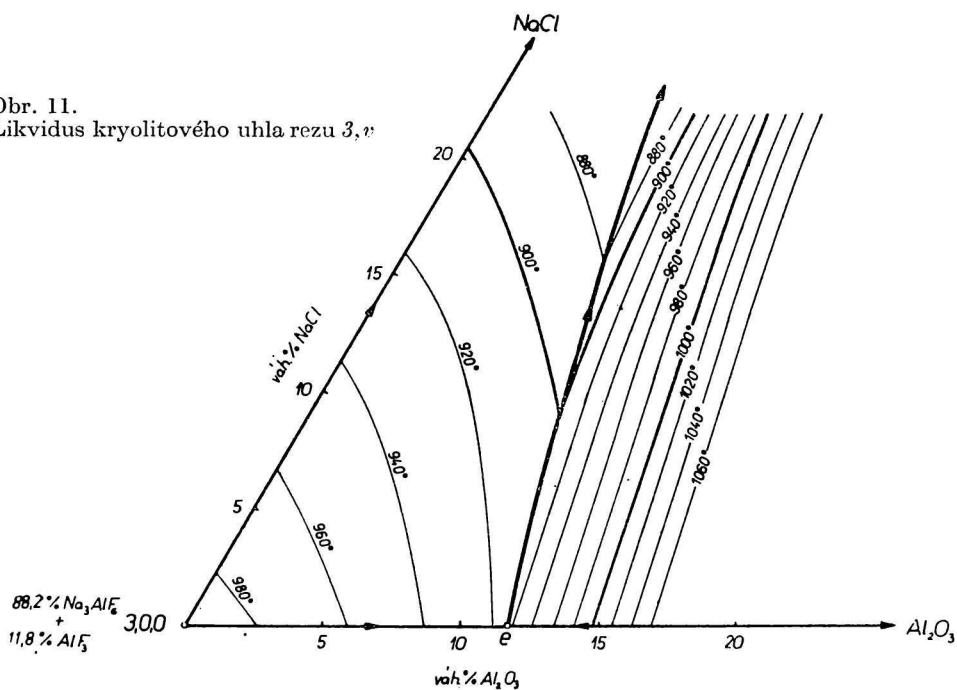


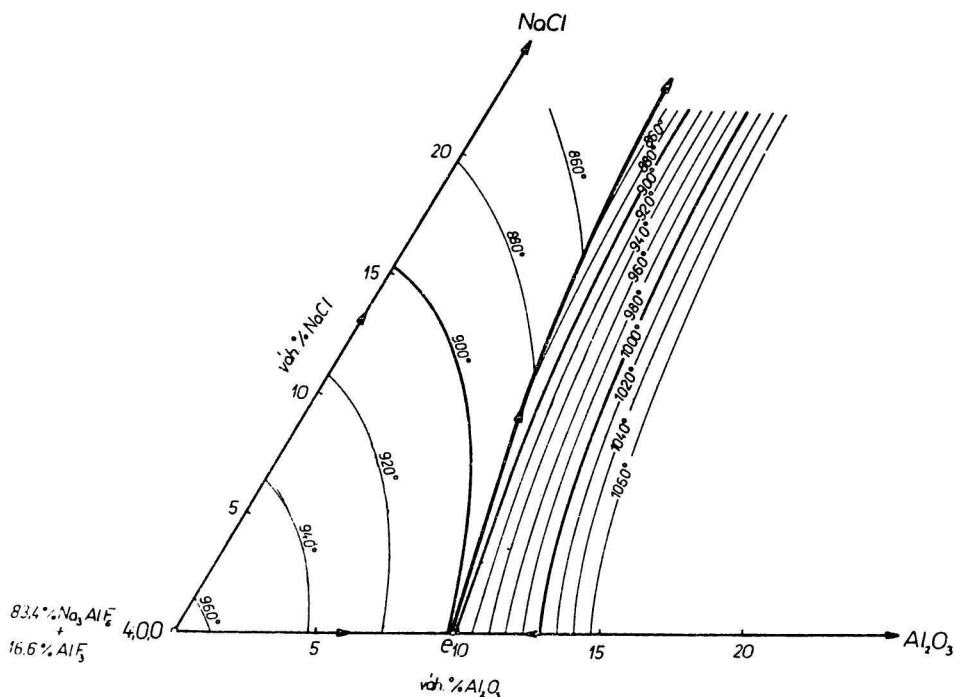
Obr. 9. Likvidus kryolitového uhla rezu I, v, v.

Obr. 10.  
Likvidus kryolitového uhla rezu 2, v, v.



Obr. 11.  
Likvidus kryolitového uhla rezu 3, v





Obr. 12. Likvidus kryolitového uhla rezu 4, v, v.

tráciou  $\text{AlF}_3$  posúva smerom do oblasti nižšej koncentrácie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tento posun odpovedá poklesu rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v sústave  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hraničné rezy 1, v, 0 — 4, v, 0 (obr. 4a—7a) sú súčasne rezi sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktorú preštudoval G. A. Abramov [1]. Likvidusy týchto rezov sú v dobrom súlade s fázovým diagramom v práci [1]. Zloženie priesečníkov obidvoch vetiev likvidusa týchto rezov odpovedá zloženiu príslušných bodov na čiare sekundárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$  na fázovom diagrame, pričom teploty týchto bodov sú o 0—15 °C vyššie ako na fázovom diagrame sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tento rozdiel je pravdepodobne dôsledkom toho, že autori fázového diagramu sa zamerali na preštudovanie predovšetkým tej časti fázového diagramu, ktorá určuje charakter sústavy, a kryolitový uhol sledovali menej podrobne, napriek tomu, že táto oblasť je z praktického hľadiska najdôležitejšia.

Z uvedeného je zrejmé, že súčasné použitie prísad  $\text{AlF}_3$  a  $\text{NaCl}$  by umožnilo podstatne znížiť teplotu primárnej kryštalizácie elektrolytu, čo má podľa A. I. Belajeva [3] veľký význam so zreteľom na zvyšovanie intenzity prúdu a tým aj produktivity hliníkových elektrolyzéro.

Na druhej strane zo zostrojených likvidusov rezov 1, v, v — 4, v, v vyplýva, že prísada NaCl, ako aj  $\text{AlF}_3$  silne znižuje rozpustnosť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v tavenine. Zloženie eutektika v sústave  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$  je 15,7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , čo odpovedá rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v kryolite pri teplote eutektickej kryštalizácie (939 °C) [6].

V tavenine o K.P. = 2 (16,6 %  $\text{AlF}_3$ ) sa pri tejto teplote rozpustí len ca 11 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a prísada 20 % NaCl zníži izotermickú rozpustnosť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na ca 8 %. V bode, v ktorom izokonzentráta 20 % NaCl pretína čiaru sekundárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Al}_2\text{O}_3$  na likviduse rezu 4, v, v pri teplote 847 °C (rez 4, v, 5 — obr. 7a), v tavenine sa rozpúšťa len ca 5,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Je pravdepodobné, že v praxi sa takéto vysoké koncentrácie uvedených prísad budú môcť použiť po vyriešení kontinuálneho dávkovania  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ktoré umožní udržiavať v elektrolyte prakticky konštantnú nízku koncentráciu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Voľba optimálnych koncentrácií sledovaných prísad bude však vyžadovať ďalší výskum ich vplyvu na elektrolyt, predovšetkým vplyvu NaCl na prúdový výťažok a rozpustnosť hliníka v elektrolyte. Bude tiež potrebné preštudovať otázku hraničnej koncentrácie NaCl so zreteľom na reakcie prebiehajúce pri elektrolýze na katóde.

*Na experimentálnej časti práce sa zúčastnil L. Bujok, diplomant Katedry anorganickej technológie SVŠT.*

## Súhrn

Metódou TA a vizuálnou metódou sa preštudoval kryolitový uhol sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ , aby sa zistil vplyv prísady NaCl na teplotu primárnej kryštalizácie a na rozpustnosť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v taveninách sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ . Zostrojili sa likvidusy štyroch rezov sústavy  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  pri K.P. = 2,75; 2,5; 2,25 a 2. Likvidusy sú rovnakého typu ako pri sústave  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ .

Potvrdili sa údaje literatúry o vplyve  $\text{AlF}_3$  na zníženie teploty primárnej kryštalizácie a rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v kryolitových taveninách.

Zistilo sa, že prísada NaCl má značný vplyv na zníženie teploty primárnej kryštalizácie tavenín sledovanej sústavy. Prísada 20 % NaCl znižuje teplotu primárnej kryštalizácie  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  približne o 90 °C.

Zníženie rozpustnosti  $\text{Al}_2\text{O}_3$  v tavenine vplyvom NaCl závisí od kryolitového pomeru a so stúpajúcou koncentráciou  $\text{AlF}_3$  relatívne klesá.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ,  
ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АЛЮМИНИЯ (V)  
ЛИКВИДУС КРИОЛИТОВОГО УГЛА СИСТЕМЫ  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$

К. МАТИАШОВСКИИ, М. МАЛИНОВСКИИ

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе  
Кафедра химической технологии неорганических веществ  
Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Методом ТА и визуальным методом изучен криолитовый угол системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  с целью выяснить влияние добавки NaCl на температуру первичной кристаллизации и растворимость глинозема в расплавах системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ . Построены ликвидусы четырех плоскостных разрезов системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  при криолитовых отношениях К. О. = 2,75; 2,5; 2,25, 2. Установлено, что эти ликвидусы одинакового типа как в случае системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ .

Подтвердились литературные данные о влиянии  $\text{AlF}_3$  на понижение температуры первичной кристаллизации и растворимости глинозема в расплавах на базе криолита.

Обнаружено, что добавка NaCl существенно влияет на понижение температуры первичной кристаллизации расплавов исследованной системы. Добавка 20% (вс.) NaCl понижает температуру первичной кристаллизации криолита приблизительно на 90°.

Понижение растворимости глинозема в расплаве вследствие воздействия NaCl зависит от криолитового отношения; с повышением концентрации  $\text{AlF}_3$  в расплаве это понижение относительно уменьшается.

Поступило в редакцию 1. 8. 1960 г.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE ANALYSE  
EINIGER VOM GESICHTSPUNKT  
DER ALUMINIUMERZEUGUNG WICHTIGER SYSTEME (V)  
LIQUIDUS DES KRYOLITHWINKELS DES SYSTEMS

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

K. MATIAŠOVSKÝ, M. MALINOVSKÝ

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften  
in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule  
in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels der Methode der TA und der visuellen Methode wurde der Kryolithwinkel des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  studiert, um den Einfluss eines Zusatzes von NaCl auf die Temperatur der primären Kristallisation und auf die Löslichkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in den Schmelzen des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  festzustellen. Es wurden die Liquidusdiagramme von vier Planschnitten des Systems  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$  bei den Kryolithverhältnissen K.V. = 2,75; 2,5; 2,25; 2,0 konstruiert. Die Liquidusdiagramme sind vom gleichen Typ wie beim System  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—NaCl}$ .

Es wurden die Angaben der Literatur über den Einfluss von  $AlF_3$  auf die Erniedrigung der Temperatur der primären Kristallisation und auf die Erniedrigung der Löslichkeit von  $Al_2O_3$  in den Kryolithschmelzen bestätigt.

Es wurde festgestellt, dass ein Zusatz von NaCl einen beträchtlichen Einfluss auf die Temperaturerniedrigung der primären Kristallisation der Schmelzen des untersuchten Systems ausübt. Ein Zusatz von 20 % NaCl erniedrigt die Temperatur der primären Kristallisation des  $Na_3AlF_6$  annähernd um 90 °C.

Die Erniedrigung der Löslichkeit des  $Al_2O_3$  in der Schmelze durch den Einfluss des NaCl hängt vom Kryolithverhältnis ab und sie sinkt relativ mit steigender  $AlF_3$ -Konzentration.

In die Redaktion eingelangt den 1. 8. 1960

#### LITERATÚRA

1. Abramov G. A. a spolupracovníci, *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija*, Moskva 1953. — 2. Belajev A. I., Rapoport M. B., Firsanova L. A., *Elektrometallurgia aluminija*, Moskva 1953. — 3. Belajev A. I., Chem. zvesti 13, 699 (1959). — 4. Matiašovský K., Malinovský M., Chemické zvesti 14, 258 (1960). — 5. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 353 (1960). — 6. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 14, 551 (1960). — 7. Matiašovský K., Malinovský M., Chem. zvesti 15, 161 (1961). — 8. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 648 (1955). — 9. Phillips N. W. F., Singleton R. H., Hollingshead E. A., J. Electrochem. Soc. 102, 690 (1955).

Do redakcie došlo 1. 8. 1960

*Adresa autorov:*

*Inž. Kamil Matiašovský, kandidát technických vied, inž. Milan Malinovský, kandidát technických vied, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.*