

Elektrická vodivosť tavenín v sústavách LiF—AlF₃ a LiF—Na₃AlF₆

V. DANĚK, M. MALINOVSKÝ, K. MATIAŠOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Merala sa elektrická vodivosť fluoridu lítneho a tavenín v sústavách LiF—AlF₃ a LiF—Na₃AlF₆ pri frekvencii 18 kHz. Zistilo sa, že merná elektrická vodivosť LiF pri 900 °C je 8,54 ohm⁻¹ cm⁻¹. Z nameraných hodnôt sa zostrojili izotermy mernej vodivosti tavenín sledovaných sústav, ako aj závislosť mernej vodivosti od zloženia pri teplote primárnej kryštalizácie. Ďalej sa vypočítali aktivačné energie mernej vodivosti oboch sledovaných sústav.

Pri posudzovaní vhodnosti použitia nejakej látky ako prísady do elektrolytu na výrobu hliníka je jedným z rozhodujúcich kritérií jej vplyv na elektrickú vodivosť elektrolytu, ktorá bezprostredne súvisí s energetickým výťažkom pri elektrolýze. Jednou z látok, ktoré podľa výsledkov orientačných meraní spĺňajú väčšinu požiadaviek kladených na potenciálne prísady [1], je fluorid lítny.

Štúdium elektrickej vodivosti tavenín v dvojzložkových sústavách LiF—AlF₃ a LiF—Na₃AlF₆ je súčasťou komplexného štúdia sústavy LiF—NaF—AlF₃—Al₂O₃. Meranie elektrickej vodivosti fluoridov, prípadne ich zmesí s kyslíčkami je experimentálne náročné vzhľadom na vlastnosti týchto tavenín a experimentálne podmienky. V práci [2] sme diskutovali o niektorých problémoch súvisiacich s voľbou vhodnej metódy pri meraní vodivosti. Ukázali sme, že publikované údaje o elektrickej vodivosti individuálnych fluoridov, ako aj ich zmesí sa v mnohých prípadoch líšia najmä v dôsledku použitia nesprávnej metódy pri meraní. Ako príklad sme uviedli NaF, Li₃AlF₆ a sústavu Li₃AlF₆—Na₃AlF₆.

Podobne ako v prípade fluoridu sodného publikované hodnoty mernej elektrickej vodivosti fluoridu lítneho sa podstatne líšia [3, 4], rovnako ako aj údaje o mernej vodivosti tavenín v sústave LiF—Na₃AlF₆ [5, 6]. Sústava LiF—AlF₃ sa zatiaľ nesledovala.

Experimentálna časť

Na prípravu vzoriek sa použili LiF p. a., AlF₃, pripravený sublimáciou technického fluoridu [7], a grónsky prírodný kryolit s b. t. 1006 ± 1 °C, v ktorom sa pyrohydrolytickou metódou [8] stanovil obsah fluóru 54,72 %, čo zodpovedá prakticky čistému Na₃AlF₆. Použitú metódu a zariadenie sme opísali v práci [2].

Odporová kapacita nádobky sa stanovila kalibráciou pomocou kryolitu. Za základ výpočtu odporovej kapacity sa vzali hodnoty mernej vodivosti kryolitu podľa J. D. Edwardsa a spolupracovníkov [9]. Tieto hodnoty sa potvrdili aj pri ďalších nezávislých meraniach [4, 10].

Na základe hodnôt odporu nameraných pri jednotlivých teplotách, ako aj odporovej kapacity nádobky sa vypočítali hodnoty mernej vodivosti. Týmto spôsobom sa získali polytermy mernej vodivosti jednotlivých vzoriek. Z hodnôt interpolovaných na poly-

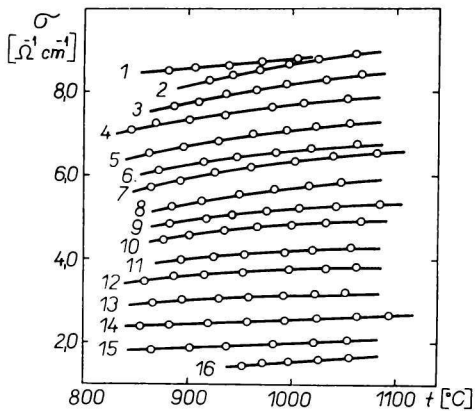
termách sa zostrojili zodpovedajúce izotermy mernej elektrickej vodivosti sledovaných sústav.

Výsledky a diskusia

Elektrickú vodivosť fluoridu lítneho merali viacerí autori. Podľa E. Ryschke-witscha [3] merná vodivosť LiF pri 950 °C je 20,3 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a pri 995 °C 27,3 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Tieto hodnoty sa zdajú extrémne vysoké vzhľadom na mernú vodivosť fluoridu sodného pri 1020 °C, ktorá je podľa [2, 4, 9, 11] v rozmedzí 4,93–5,63 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$, a mernú vodivosť fluoridu draselného, ktorá pri teplote 900 °C je 3,71 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ [12]. E. W. Yim a M. Feinleib [4] uvádzajú mernú vodivosť LiF pri 860 °C 8,3 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ a pri 920 °C 8,6 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Hodnoty mernej vodivosti fluoridu lítneho namerané v tejto práci (8,54 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pri 900 °C a 8,66 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ pri 950 °C) sa veľmi dobre zhodujú s údajmi v práci [4].

Vzhľadom na veľký rozdiel medzi molekulovými váhami kryolitu a fluoridu lítneho sa koncentrácia LiF v diagramoch vyjadrila vo forme trojnásobnej molekuly. Použila sa transformácia súradníc, aby boli koncentrácie iónov Na^+ a Li^+ ekvivalentné v celom koncentračnom rozsahu. Rovnakým spôsobom sa koncentrácia vyjadrila aj v sústave LiF–AlF₃.

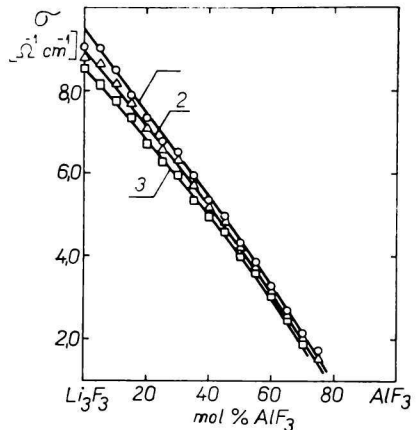
Na obr. 1 sú znázornené polytermy mernej vodivosti tavenín v sústave LiF–AlF₃. Izotermy mernej vodivosti tejto sústavy sú na obr. 2. V sústave LiF–AlF₃ sa tvorí kongruentne sa taviaca zlúčenina Li₃AlF₆, preto sa táto sústava môže rozdeliť na dve čiastkové sústavy, a to LiF–Li₃AlF₆ a Li₃AlF₆–AlF₃. Sústava LiF–Li₃AlF₆



Obr. 1. Polytermy mernej vodivosti tavenín v sústave LiF–AlF₃.

1. LiF; 2. 5 % AlF₃; 3. 10 % AlF₃;
4. 15 % AlF₃; 5. 20 % AlF₃; 6. 25 % AlF₃;
7. 30 % AlF₃; 8. 35 % AlF₃; 9. 40 % AlF₃;
10. 45 % AlF₃; 11. 50 % AlF₃; 12. 55 % AlF₃;
13. 60 % AlF₃; 14. 65 % AlF₃;
15. 70 % AlF₃; 16. 75 % AlF₃.

Koncentrácie v mol. %.



Obr. 2. Izotermy mernej vodivosti tavenín v sústave LiF–AlF₃.

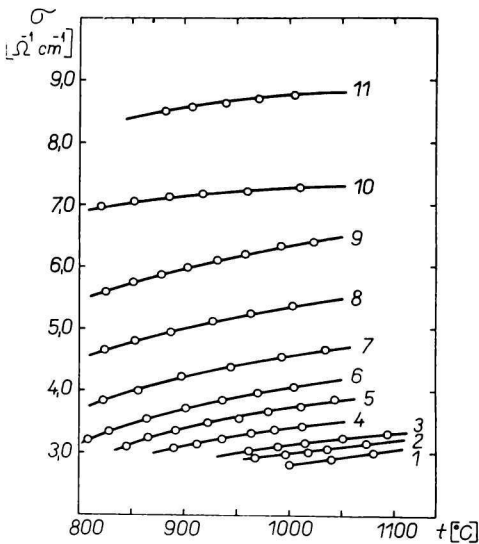
1. 1100 °C; 2. 1000 °C; 3. 900 °C.

je jednoduchá eutektická sústava [13]. Izotermy mernej elektrickej vodivosti tvoria takmer aditívnu priamku s miernym odklonom k vyšším hodnotám vodivosti v oblasti eutektika.

V prípade sústavy $\text{Li}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ sa meranie mohlo uskutočniť len do koncentrácie 50 % mol. AlF_3 . Pri vyšších koncentráciách dochádzalo k intenzívnemu vyparovaniu AlF_3 , resp. LiAlF_4 , čo viedlo ku zmene zloženia taveniny počas merania, takže výsledky boli zatažené značnou chybou.

Z obr. 2 je zrejmé, že prísada AlF_3 silno znižuje mernú vodivosť Li_3AlF_6 . Izoterma vodivosti má konkávny priebeh voči koncentračnej osi.

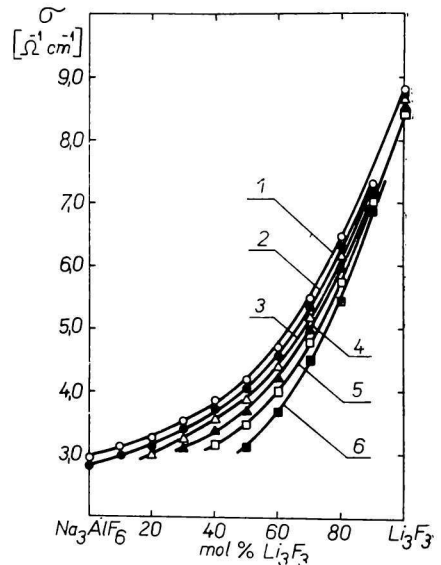
Na obr. 3 sú znázornené polytermy a na obr. 4 izotermy mernej elektrickej vodivosti tavenín v sústave $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Z priebehu závislosti $\sigma = f(c_{\text{LiF}})$ je zrejmé, že zvýšenie elektrickej vodivosti kryolitu spôsobené prísadou fluoridu lítneho je menšie, než zodpovedá aditívnej priamke. Na obr. 5 sú pre porovnanie uvedené výsledky tejto práce spolu s údajmi A. I. Beľajeva [5] a A. V. Vachobova a A. I. Beľajeva [6], ktorí sa pri meraní zamerali len na oblasť dôležitú z hľadiska priemyselného využitia pri výrobe hliníka (do 15 % váh. LiF). Izotermy mernej vodivosti v prácach [5, 6] sa viac približujú k aditívnej priamke ako v našej práci a tiež celkový vplyv fluoridu lítneho na zvýšenie elektrickej vodivosti kryolitu je výraznejší. Tento rozdiel je pravdepodobne dôsledkom použitia nízkej frekvencie meracieho prúdu v prácach [5, 6]. Odklon od aditivity môže byť spôsobený niekoľkými faktormi,



Obr. 3. Polytermy mernej vodivosti tavenín v sústave $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$.

1. Na_3AlF_6 ; 2. 10 % Li_3F_3 ; 3. 20 % Li_3F_3 ; 4. 30 % Li_3F_3 ; 5. 40 % Li_3F_3 ; 6. 50 % Li_3F_3 ; 7. 60 % Li_3F_3 ; 8. 70 % Li_3F_3 ; 9. 80 % Li_3F_3 ; 10. 90 % Li_3F_3 ; 11. LiF .

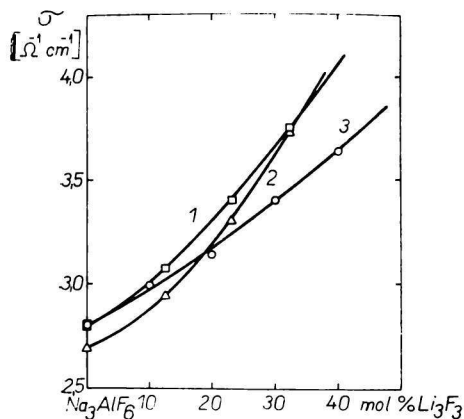
Koncentrácie v mol. %



Obr. 4. Izotermy mernej vodivosti tavenín v sústave $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{AlF}_6$.

1. 1050 °C; 2. 1000 °C; 3. 950 °C; 4. 900 °C; 5. 850 °C; 6. 800 °C.

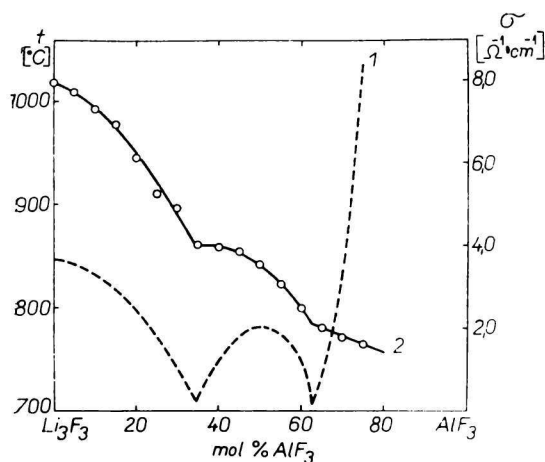
napríklad neaditívnou zmenou merného objemu taveniny pri zmene zloženia, potlačaním disociácie komplexného iónu AlF_6^{3-} vplyvom vnášania iónu F^- do taveniny s prísadou LiF , prípadne inými príčinami. Diskusia o týchto faktoroch bude predmetom našej ďalšej práce.



Obr. 5. Izotermy mernej vodivosti tavenín v sústave $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ podľa rozličných autorov pri 1000°C .

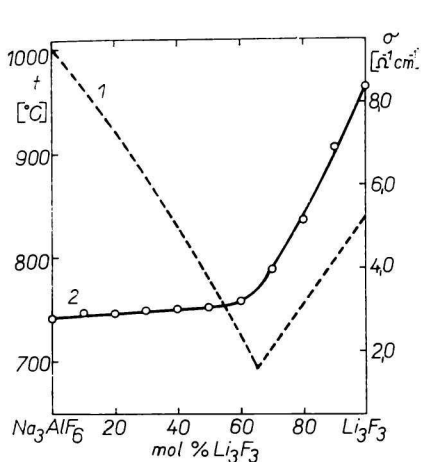
1. A. V. Vachobov, A. I. Belajev [6];
2. A. I. Belajev [5]; 3. táto práca.

Pri hodnotení vplyvu zloženia na mernú vodivosť tavenín dvojzložkovej, resp. viaczložkovej sústavy treba brať do úvahy, že elektrická vodivosť sústavy sa obvykle udáva vo forme izotermy. Namerané hodnoty elektrickej vodivosti sú výsledkom súčasného pôsobenia dvoch faktorov: zmeny zloženia taveniny v dôsledku vnesenia nových štruktúrnych prvkov (jednoduchých, prípadne komplexných iónov) a relatívneho prehriatia, t. j. rozdielu medzi porovnávacou teplotou a teplotou primárnej



Obr. 6. Merná vodivosť tavenín v sústave $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ pri teplote primárnej kryštalizácie.

1. likvidus; 2. merná vodivosť.



Obr. Merná vodivosť tavenín v sústave $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ pri teplote primárnej kryštalizácie.

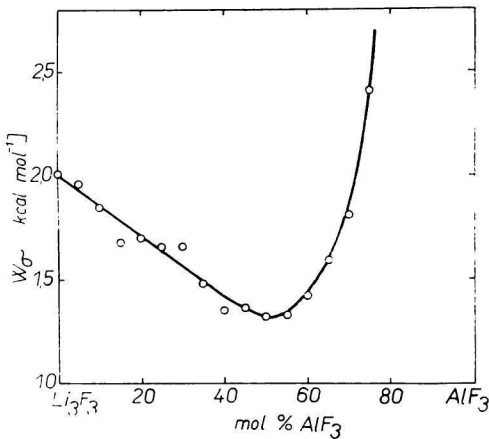
1. likvidus; 2. merná vodivosť.

kryštalizácie, ktorá je takisto funkciou zloženia. Na vylúčenie vplyvu relatívneho prehriatia by bolo potrebné porovnávať hodnoty vodivosti tavenín o rôznom zložení pri určitej „redukovanej“ teplote [14]. V prvom priblížení sa ako porovnávacía teplota zvolil bod topenia, resp. teplota primárnej kryštalizácie, keď sú štruktúry skúmaných tavenín približne adekvátne. Na obr. 6 a 7 sú porovnané krivky likvidus a hodnoty mernej vodivosti získané extrapoláciou polyteriem mernej vodivosti na teplotu primárnej kryštalizácie pre obidve sledované sústavy. V obidvoch prípadoch závislosť mernej vodivosti od zloženia stráca monotónny charakter izotermy a blíži sa charakteru krivky likvidus so zreteľnou indikáciou eutektického zloženia a prevládajúcej účasti niektorého iónu na prenose prúdu. V prípade sústavy $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ je zrejmé, že účasť katiónu Li^+ na prenose prúdu sa výrazne prejavuje napriek znižovaniu porovnávacej teploty až po teplotu eutektickej kryštalizácie. Pri sústave $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ sa takisto jednoznačne potvrdila prevládajúca účasť katiónu Li^+ na prenose prúdu, pretože so stúpajúcou koncentráciou iónu Li^+ v tavenine sa merná vodivosť pri teplote primárnej kryštalizácie ustavične zvyšuje napriek poklesu porovnávacej teploty.

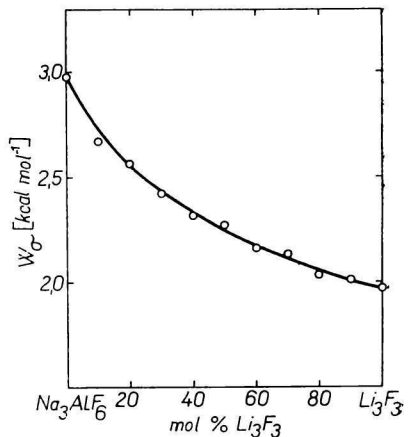
Z nameraných polyteriem mernej vodivosti sa vypočítali aktivačné energie mernej vodivosti pri 1000°C v celom koncentračnom rozsahu pri obidvoch sledovaných sústavách. Aktivačná energia sa vypočítala zo smernice dotyčnice v danom bode logaritmickje závislosti:

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

Na obr. 8 a 9 sú znázornené izotermy aktivačnej energie mernej vodivosti pri 1000°C . Zistilo sa, že aktivačná energia mernej vodivosti v sústave $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ má klesajúcu tendenciu, zodpovedajúcu takmer aditívnej priamke, až k Li_3AlF_6 a potom prudko stúpa. V prípade sústavy $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ má aktivačná energia klesajúcu tendenciu so stúpajúcou koncentráciou LiF , pričom v oblasti vysokých koncentrácií



Obr. 8. Aktivačná energia mernej vodivosti tavenín v sústave $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ pri teplote 1000°C .



Obr. 9. Aktivačná energia mernej vodivosti tavenín v sústave $\text{LiF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ pri teplote 1000°C .

kryolitu je pokles výraznejší a smerom k fluoridu lítnemu sa znižuje. Vypočítaná hodnota aktívnej energie mernej vodivosti kryolitu pri 1000 °C je 2,85 kcal mol⁻¹ a fluoridu lítneho 1,97 kcal mol⁻¹.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ В СИСТЕМАХ LiF—AlF₃ И LiF—Na₃AlF₆

В. Данек, М. Малиновский, К. Матиашовский

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Измерялась электропроводность LiF и расплавов систем LiF—AlF₃ и LiF—Na₃AlF₆. Измерение проводилось при частоте 18 кГц. Нашли, что удельная электропроводность LiF при 900° равна 8,54 ом⁻¹ см⁻¹. На основе измеренных значений были построены изотермы удельной электропроводности исследуемых систем, а также зависимость удельной электропроводности от состава при температуре первичной кристаллизации. Были также рассчитаны энергии активации удельной электропроводности обоих исследуемых систем.

Перевела Т. Диллингерова

DIE ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT DER SCHMELZEN IN DEN SYSTEMEN LiF—AlF₃ UND LiF—Na₃AlF₆

V. Daněk, M. Malinovský, K. Matiašovský

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Die elektrische Leitfähigkeit von LiF und der Schmelzen in den Systemen LiF—AlF₃ und LiF—Na₃AlF₆ wurde gemessen. Das Messen wurde bei der Frequenz von 18 kHz ausgeführt und die spezifische elektrische Leitfähigkeit von LiF wurde bei 900 °C mit 8,54 ohm⁻¹ cm⁻¹ bestimmt. Auf Grund der gemessenen Werte wurden Isothermen der spezifischen Leitfähigkeit der Schmelzen in den untersuchten Systemen konstruiert sowie auch die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Zusammensetzung bei der primären Kristallisationstemperatur bestimmt. Außerdem wurde die Aktivierungsenergie der spezifischen Leitfähigkeit in beiden untersuchten Systemen berechnet.

Übersetzte T. Guttmanová

LITERATÚRA

1. Grjotheim K., Holm J. L., Krohn C., Matiašovský K., *Svensk Kem. Tidskr.* **78**, 547 (1966).
2. Daněk V., Malinovský M., Matiašovský K., *Chem. zvesti* **22**, 707 (1968).
3. Ryschkewitsch E., *Z. Elektrochem.* **39**, 531 (1933).
4. Yim E. W., Feinleib M., *J. Electrochem. Soc.* **104**, 626 (1957).
5. Belažev A. I., *Elektrolit aluminijevych vann*. Metallurgizdat, Moskva 1961.

6. Vachobov A. V., Belajev A. I., *Izv. Akad. nauk SSSR, Metallurgija i gornoje delo* **4**, 80 (1964).
7. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
8. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 808 (1962).
9. Edwards J. D., Taylor C. S., Cosgrove L. A., Russel A. S., *J. Electrochem. Soc.* **100**, 508 (1953).
10. Bajesy J., Malinovský M., Matiašovský K., *Electrochim. Acta* **7**, 543 (1962).
11. Winterhager H., Werner L., *Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschmolzener Fluoride*. Westdeutscher Verlag, Köln 1957.
12. Klemm A., *Transport Properties of Molten Salts* v knihe *Molten Salt Chemistry* (red. M. Blander), 535. Interscience Publishers, New York 1964.
13. Malinovský M., Čakajdová I., Matiašovský K., *Chem. zvesti* **21**, 794 (1967).
14. Daněk V., Novák J., Malinovský M., *Chem. zvesti* **21**, 832 (1967).

Do redakcie došlo 11. 1. 1968

Adresa autorov :

Ing. Vladimír Daněk, doc. Ing. Milan Malinovský, CSc., Ing. Kamíl Matiašovský, CSc., Ústav anorganickej chemie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.