

ХИМИЯ

С. И. РЕМПЕЛЬ

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ АНИОНОВ, РАЗРЯЖАЮЩИХСЯ
НА АНОДЕ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТО-ГЛИНОЗЕМНЫХ
РАСПЛАВОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 XI 1950)

Электролиз криолито-глиноземных расплавов известен уже свыше 60 лет. Однако еще сейчас, когда мировое производство алюминия далеко перешагнуло за миллион тонн в год, точно неизвестно, какие ионы разряжаются на аноде алюминиевой ванны.

Нам неизвестно о существовании каких-либо экспериментальных исследований, указывающих прямо на химическую формулу кислородсодержащего аниона в криолито-глиноземных расплавах. Причина этого обстоятельства связана с исключительными экспериментальными трудностями, возникающими при изучении криолито-глиноземного расплава, содержащего очень мало глинозема (так как в этом случае корунд быстро растворяется в расплаве).

Эту серьезную трудность нам удалось в некоторой степени преодолеть лишь путем осуществления точных измерений обратной эдс не в лабораторной ячейке, а на заводской ванне. Такие измерения, осуществленные без отключения ванны и без изменения ее режима, показали, что известный в практике постепенный рост напряжения на ванне перед анодным эффектом обусловлен не увеличением сопротивления ванны, а именно ростом обратной эдс.

Не претендуя на исчерпывающее решение вопроса о природе аниона, попытаемся извлечь из указанных результатов измерений некоторые сведения, позволяющие вывести заключение о природе разряжающихся на аноде кислородсодержащих ионов.

Обратимся сначала к литературным источникам по затронутому вопросу.

А. Аллманд ⁽¹⁾, Р. Дебар ⁽²⁾ и Я. Биллитер ⁽³⁾ придерживаются элементарно простых представлений, считая, что глинозем диссоциирует в растворе на ионы алюминия и кислорода. Томсон и Сейл ⁽⁴⁾ в своем расчете напряжения разложения глинозема при разной его концентрации молчаливо также принимают валентность разряжающегося аниона равной двум.

П. П. Федотьев ⁽⁵⁻⁷⁾ предположил, что имеет место диссоциация глинозема на ионы Al^{3+} и AlO_3^{2-} .

Наконец, В. П. Машовец ⁽⁸⁾ представляет диссоциацию глинозема по схеме:



т. е. глинозем рассматривается как алюминат алюминия.

В обоснование выдвинутой точки зрения В. П. Машовец указывает на тот факт, что элемент кристаллической решетки корунда состоит из двух молекул Al_2O_3 . Кроме того, согласно Машовцу, анион AlO_2^- должен быть более прочным, нежели анион AlO_3^{3-} , так как при меньшем числе ионов кислорода силы отталкивания внутри аниона должны быть слабее.

В широко известной работе Ю. В. Баймаков, К. П. Баташев и Л. М. Евланников (⁹) убедительно доказали, что первичным электрохимическим процессом является разложение глинозема и, таким образом, иные варианты (разряд фтора) исключаются.

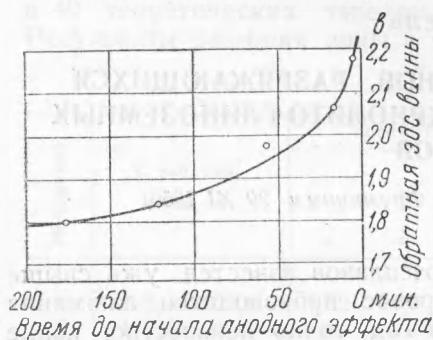


Рис. 1

катода также можно считать постоянным, то изменение обратной ЭДС в течение последних 3 часов перед анодным эффектом может быть вызвано главным образом двумя причинами.

Первая причина могла состоять в том, что из-за ухудшения смачивания анода электролитом, оттесненным газовыми пузырями, происходило постепенное увеличение фактической плотности тока, а следовательно, и увеличение перенапряжения.

В этом случае, однако, выделение тепла в ванне должно было бы возрасти значительно, во-первых, за счет увеличения перенапряжения и, во-вторых, за счет увеличения сопротивления электролита у анода.

Рис. 2 убедительно показывает, что сопротивление ванны остается постоянным даже еще за 5 минут до анодного эффекта. Последнее обстоятельство, правда, можно попытаться объяснить тем, что с уменьшением рабочей поверхности анода, уменьшилось рабочее сечение лишь тонкого прианодного слоя электролита. Но увеличение перенапряжения на величину до 0,4 в должно было бы дать такое количество тепла, которое вряд ли могло бы остаться незамеченным.

Следовательно, маловероятно, что рост обратной ЭДС ванны перед анодным эффектом может определяться целиком первой указанной причиной.

Вторая причина — сила тока, плотность тока и анодное перенапряжение остаются практически постоянными, но анодный потенциал изменяется в соответствии с известным термодинамическим соотношением $E = a + b' \lg C$, где C — концентрация глинозема в электролите.

Итак, предложено три варианта существования кислородсодержащих анионов: O_2^- , AlO_3^{3-} и AlO_2^- .

Обратимся к рис. 1, на котором изображена уже упомянутая экспериментально найденная зависимость обратной ЭДС промышленной ванны от времени, оставшегося до возникновения анодного эффекта. Очень существенно для дальнейшего напомнить, что измерения были осуществлены нами без отключения ванны и без изменения режима ее работы.

Поскольку сила тока на серии оставалась постоянной и потенциал



Рис. 2

лите в разное время до возникновения анодного эффекта. Поскольку речь идет о малой концентрации глинозема, то, вероятно, допустимо активности заменить концентрациями. В этом случае увеличение электрохимической разности потенциалов на ванне не вызывает увеличения выделения тепла.

Кривая рис. 1 позволяет проверить, правильно ли это второе предположение.

Действительно, изменение средней концентрации глинозема в электролите пропорционально количеству пропущенного электричества, а поскольку сила тока на серии ванн не изменялась за время измерений, то изменение средней концентрации глинозема в электролите должно быть пропорционально времени. Следовательно, указанное выше соотношение можно переписать в следующем виде:

$$\Delta E = b \lg \tau,$$

где τ — время, которое удобно отсчитывать в тех же единицах, как и на рис. 1, т. е. τ — это время, оставшееся до анодного эффекта в минутах.

В таком случае, перенеся кривую рис. 1 (по точкам, произвольно выбранным на кривой) в полулогарифмические координаты $E, \lg \tau$, мы должны получить прямую линию, что, действительно, имеет место и показано на рис. 3.

Итак, логарифмический вид кривой рис. 1 указывает, что нарастание электрохимической разности потенциалов на алюминиевых ваннах за несколько часов перед анодным эффектом, возможно, объясняется изменением средней концентрации глинозема в электролите.

Заметим попутно, что указанное изменение обратной эдс не может быть объяснено концентрационной поляризацией, так как в таком случае изменение обратной эдс следовало бы другому закону. Конечно, при бурном перемешивании электролита газовыми пузырями и межполюсном расстоянии 5 см, вряд ли можно ожидать наличия концентрационной поляризации.

Обратим теперь внимание на коэффициент b перед $\lg \tau$.

Если верно сделанное выше заключение, что обратная эдс растет из-за уменьшения средней концентрации глинозема в электролите, то коэффициент b перед $\lg \tau$ должен быть равен: 1) либо $2,3 RT/F$, если правильны представления Машовца о том, что анион одновалентен; его формула AlO_2' ; 2) либо $2,3 RT/2F$, если правильны представления зарубежных электрохимиков (Аллманда, Биллтера, Дебара и др.) о том, что на аноде заряжается анион кислорода O^n ; 3) либо $2,3 RT/3F$, если правильна точка зрения Федотьева о том, что идет разряд аниона AlO_3''' .

При температуре 950° величина $2,3 RT/F$, как известно, составляет 0,240, а из рис. 3 видно, что угловой коэффициент логарифмики, построенной по данным наших замеров на заводской ванне, равен 0,242.

Следовательно, этот результат говорит в пользу представлений В. П. Машовца (высказанных им около 15 лет назад), согласно которым глинозем можно рассматривать как алюминат алюминия, дающий в расплавленном криолите одновалентные анионы AlO_2' . Ионы AlO_2' разряжаются по уравнению:

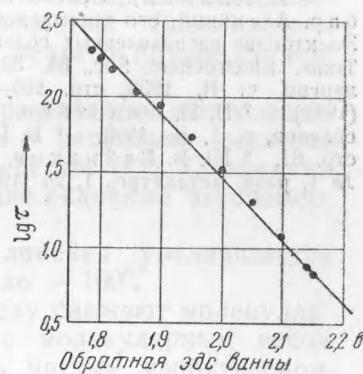
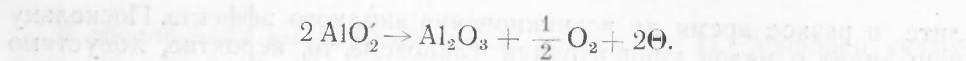


Рис. 3



Высказанное выше заключение не является, к сожалению, однозначным, тем более, что изменения анодного потенциала с изменением концентрации глинозема подсчитывались в своеобразных условиях — на фоне большого (хотя, возможно, и неизменного) анодного перенапряжения,

Однако, имея в виду отсутствие в мировой литературе каких-либо экспериментальных доказательств в пользу тех или иных представлений о кислородсодержащих анионах, изложенные выше результаты могут представить интерес.

Институт физики металлов
Уральского филиала Академии наук СССР
г. Свердловск

Поступило
15 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Аллマンд, Основы прикладной электрохимии, ч. II, 1934, стр. 267. ² Р. Дебар, Алюминий, его производство и применение, 1932, стр. 107. ³ Я. Биллтер, Электролиз расплавленных солей, 1933, стр. 139. ⁴ М. К. Томпсон and R. Sayl, Trans. Electrochem. Soc., **64**, 321 (1933). ⁵ П. П. Федотьев, Электролиз в металлургии, ч. II, 1933, стр. 165—166. ⁶ П. П. Федотьев, Легкие металлы, **4**, 15 (1932). ⁷ П. П. Федотьев, Сб. Производство и сработка цветных металлов и сплавов, в. 1, 5, 1933. ⁸ В. П. Машовец, Электрометаллургия алюминия, 1938, стр. 67. ⁹ Ю. В. Баймаков, К. П. Баташев и Л. М. Евланников, Тр. ЛИИ, № 1, разд. металлург., 1, 24 (1939).