Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. АНТИПИН

ОБРАЗОВАНИЕ НА КАТОДЕ СУБСОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЯ И НАТРИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ КРИОЛИТНЫХ РАСПЛАВОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 V 1954)

Попытки объяснить все многообразие явлений, происходящих на катоде алюминиевой ванны, только на основании полного разряда катионов Al^{3+} и Na^+, входящих в состав криолита, не увенчались определенным успехом *. Недостаточность существующих гипотез по катодному процессу является, повидимому, следствием недооценки роли субсоединений алюминия и натрия в процессе электролиза.

Хорошо известно ([1]), что алюминий с фтором образует не только трифторид AlF_3, но и субфторид AlF. В присутствии металлического алюминия последний всегда имеется в электролизной ванне в том или ином количестве. Натрий также, кроме соединения NaF, образует с фтором субфторид Na_2F ([2]), наличие которого в электролите весьма вероятно.

Ряд исследователей ([3]) и, в первую очередь, В. А. Пазухин сделали предположение о возможности образования в электролите этих соединений в результате частичного разряда ионов Al^{3+} и Na^+. С другой стороны, опыты Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина ([4]) дали на кривой ток — напряжение только одну горизонтальную площадку, которую они интерпретировали как переход к совместному разряду ионов Na^+ и Al^{3+}. При отсутствии в электролите металлического алюминия нужно, однако, ожидать большого числа перегибов на этой кривой как следствие образования соединений неполного окисления.

В настоящей работе была изучена зависимость катодного потенциала от плотности тока в криолите ($NaF / AlF_3 = 3$), содержащем 2% Al_2O_3. Электролитической ячейкой являлся графитовый стакан, стенки которого одновременно служили анодом. Катодом служила молибденовая проволока диаметром 1,5 мм, опускаемая в электролит на глубину 5 мм. В качестве электрода сравнения применялся графитовый (кислородный) электрод, предложенный ранее С. В. Карпачевым, С. И. Ремпелем и Е. П. Иорданом ([5]) для изучения анодного потенциала. Однако, в отличие от электрода этих авторов, электрод сравнения при измерении не нагружался током. Постоянство потенциала такого электрода достигалось предварительной анодной обработкой его током плотностью около 1 а/см² в течение нескольких минут. После этого в продолжение всех опытов изменения потенциала электрода не наблюдалось.

Измерения потенциала проводились прямым компенсационным мето-

* Наличие свободных трехзарядных катионов Al^{3+} в криолитных расплавах можно оспаривать. В настоящей работе такое написание является условным и означает только ион, содержащий трехвалентный алюминий.

дом с последующим вычитанием величины IR. Нагрев электролизера производился в электрической печи. Опыты велись при температуре 1050°.

Как и следовало ожидать, проведенные опыты позволили установить, что в криолитовых расплавах на поляризационной катодной кривой имеется большее число перегибов, чем это могло бы быть в результате полного разряда на катоде только двух катионов Al^+ и Na^+ (см. рис. 1, *I*).

Кроме снятия кривой $I-E$, проводилось измерение потенциала электрода при $I=0$ после отключения тока различной плотности. Сила тока при этом последовательно повышалась сначала через 25, а затем через 50 ма. После некоторой выдержки при каждом значении, ток отключался и производилось измерение потенциала электрода. При повышении силы тока от 0 до 175 ма обнаруживалось устойчивое значение потенциала при $E=630$ мв (рис. 1, *I*). В пределах от 175 до 275 ма наблюдалось два значения потенциала. Потенциал электрода II сохранялся непродолжительное время, после чего падал до более устойчивого значения, соответствующего линии I. При более высоких плотностях тока появлялось еще одно устойчивое значение потенциала III.

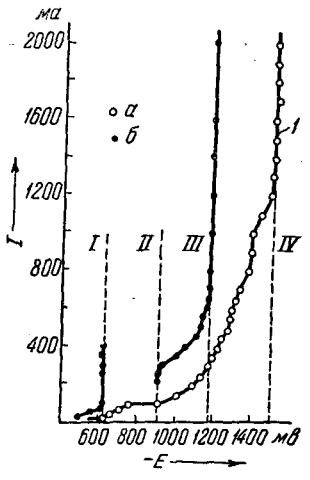


Рис. 1. Зависимость катодного потенциала от силы тока в расплавленном криолите (Na_3AlF_6). *а* — значения потенциала при включенном токе; *б* — то же при выключенном

Сопоставление значений потенциала при $I=0$ с зависимостью $I-E$ позволяет сделать заключение о наличии на катодной кривой потенциалов I, II, III и IV, соответствующих каким-то четырем электродным процессам.

Потенциалы I, II и III были найдены также на кривой зависимости потенциала поляризованного катода от времени. Для снятия этой зависимости катод выдерживался при силе токе 1 а некоторое время, после чего ток выключался и производилось наблюдение за изменением его потенциала во времени. Как видно из рис. 2, на этой кривой обнаруживаются три горизонтальные площадки I, II и III.

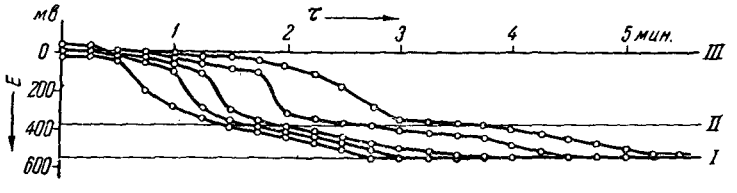


Рис .2. Зависимость потенциала тренированного катода от времени $I=0$

Сравнение III потенциала с потенциалом только что опущенного в электролит алюминиевого электрода показало, что они совпадают по величине. Последнее свидетельствует о выделении (рис. 1) или растворении (рис. 2) на этой линии металлического алюминия. Это для первого случая подтвердилось и визуальным осмотром молибденового электрода; до потенциала, отвечающего линии III, алюминия на нем не обнаруживалось.

Нетрудно также установить природу IV потенциала. Согласно исследованию Г. А. Абрамова и Л. Н. Ложкина ([4]), линия IV соответ-

ствует выделению газообразного натрия. Это утверждение находится в соответствии с нашими наблюдениями.

Электролиз при плотностях тока выше последнего перегиба на поляризационной кривой (рис. 1) сопровождается в области катода вспышками желтого пламени и слабыми хлопками. Образование желтых огоньков вызвано, вероятно, окислением выделяющегося натрия.

Отсутствие IV потенциала на кривой потенциал — время (рис. 2) объясняется несовершенством методики измерения, не позволившей зафиксировать площадку, соответствующую растворению натрия, так как последний, находясь в газообразном состоянии, удаляется с катодом в весьма короткий промежуток времени.

Полученные экспериментальные данные были построены в логарифмических координатах. Как видно из рис. 3, опытные точки, относящиеся к начальной

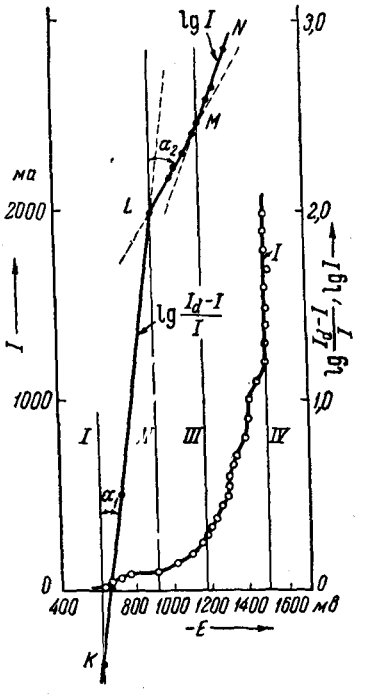


Рис. 3. Зависимость катодного потенциала от логарифма силы тока. KL — в координатах $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$; LMN в координатах $E - \lg I$. $\operatorname{tg} \alpha_1 = 0{,}130$; $\operatorname{tg} \alpha_2 = 0{,}525$

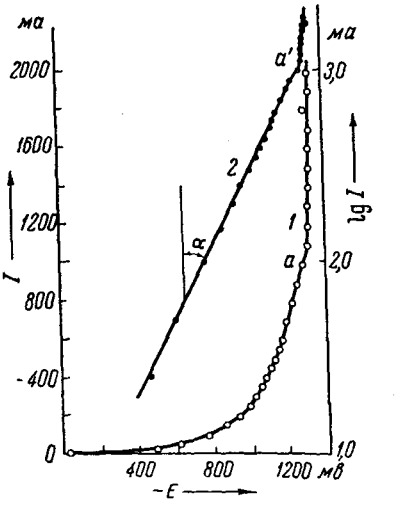


Рис. 4. Зависимость катодного потенциала от силы тока в расплавленном фтористом натрии. *1* — точки в координатах $I - E$; *2* — точки в координатах $\lg I - E$. $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}530$

части кривой (между I и II потенциалами), укладываются на прямую линию, выражаемую уравнением:

$$\Delta E = 2{,}3 \frac{RT}{nF} \lg \frac{I_d - I}{I},$$

где I_d — предельная плотность тока.

Между II и III потенциалами существует другая зависимость:

$$\Delta E = 2{,}3 \frac{RT}{nF} \lg I.$$

Величина n, определенная на основании зависимости $RT / nF = \operatorname{tg} \alpha$, оказалась равной для первого случая 2, а для второго — 0,5 *.

---

* Для 1050° величина $2{,}3\ RT / nF = 0{,}265$. При $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}130$ $n = 0{,}265/0{,}130 = 2{,}04$, а для $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}525$ $n = 0{,}265/0{,}625 = 0{,}505$.

Снятие поляризационной кривой для чистого фтористого натрия (см. рис. 4) показало, что на ней в точке a обнаруживается перегиб. Анализ первого участка этой кривой показывает, что здесь также имеет место экспоненциальная зависимость между силой тока и потенциалом электрода

$$\Delta E = 2{,}3\frac{RT}{nF}\lg I,$$

в которой $n = 0{,}5$.

Сопоставление зависимости $\lg I - E$, имеющей место между потенциалами II и III (рис. 3), с такой же зависимостью на поляризационной кривой фтористого натрия (рис. 4) дает основания предполагать одинаковый характер процессов в том и другом случае, т. е. считать II потенциал связанным с разрядом каких-то катионов, присущих фтористому натрию. В соответствии с указанием В. А. Пазухина ([3]), в этом случае, повидимому, имеет место процесс неполного восстановления Na^+ с образованием катионов субсоединения Na_2^+.

Величина $n = 2$ между I и II потенциалами может говорить о неполном разряде на этом участке катионов Al^{3+} с переходом их в одновалентную форму Al^+.

Таким образом, наличие четырех потенциалов на катодной поляризационной кривой может быть объяснено ступенчатым протеканием процесса выделения алюминия и натрия с образованием промежуточных катионов Al^+ и Na_2^+, соответствующих субсоединениям AlF и Na_2F.

При этом первый потенциал соответствует началу следующей электродной реакции:

$$\text{I. } Al^{3+} + 2e \rightarrow Al^+;$$

второй потенциал:

$$\text{II. } 2Na^+ + e \rightarrow Na_2^+;$$

третий потенциал:

$$\text{III. } Al^+ + e \rightarrow Al;$$

четвертый потенциал:

$$\text{IV. } Na_2^+ + e \rightarrow Na_2.$$

Автор выражает благодарность О. А. Есину за постоянный интерес к данной работе.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
10 V 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Дж. Мак-Гир, Усп. хим., **17**, № 4, 499 (1953). [2] Н. А. Белозерский, Сборн. работ по электрохимии расплавленных солей, № 39, 76 (1940). [3] В. А. Пазухин, Усп. хим., **21**, № 3, 313 (1952). [4] Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков и др., Теоретические основы электрометаллургии алюминия, 1953, стр. 287. [5] С. В. Карпачев, С. И. Ремпель, Е. П. Иордан, ЖФХ, **22**, 4, 422 (1949).