

Štúdium elektródových procesov v kryolitových taveninách metódou $E-\tau$ kriviek (II) Objasnenie zdržaní na krivkách

C. KUBÍK, M. MALINOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Venované prof. RNDr. Miloslavovi Dillingerovi k 65. narodeninám

Potenciálové zdržania, ktoré sa konštatovali na $E-\tau$ krivkách, registrovaných na platinovej elektróde v tavenine $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$, pripisujú sa rozličným oxidačno-redukčným procesom. Prvé zdržanie je pravdepodobne spôsobené reakciou $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$, druhé reakciou $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$. Pri treťom zdržaní sa predpokladá proces $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^+ + e$ a pri štvrtom $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{2+} + 2e$.

V prvej časti práce [8] sa opisuje metóda a zariadenie na štúdium elektródových procesov v kryolitových taveninách registráciou $E-\tau$ kriviek. Princíp metódy sa zakladá na sledovaní časového priebehu poklesu potenciálu platinovej elektródy polarizovanej záporne krátkodobým impulzom. Časová závislosť potenciálu sa meria voči platinovej porovnávacej elektróde elektrónkovým oscilografom a sníma sa fotograficky. Získaná krivka má niekoľko potenciálových zdržaní, z ktorých štyri sú obzvlášť dobre vyvinuté a reprodukovateľné (v práci [8] sa označovali symbolmi *A, B, C, D*).

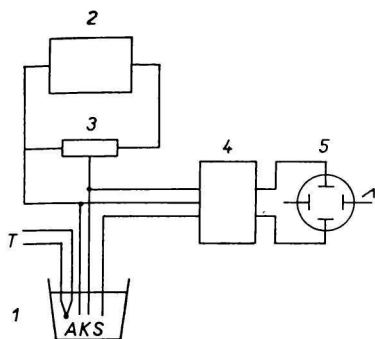
Bolo účelné zaoberať sa otázkou procesov, ktoré spôsobujú potenciálové zdržania na krivke. Podstata prvých dvoch sa dokázala experimentálne nepriamym spôsobom. Podstata ďalších dvoch sme sa pokúsili vysvetliť pomocou teoretických úvah zavedením predpokladu, že v tavenine jestvuje okrem iónov Al^{3+} a Al^+ aj ión Al^{2+} .

Experimentálna časť

Predmetom štúdia bola tavenina o zložení 93,75 % váh. Na_3AlF_6 a 6,25 % váh. Al_2O_3 . Pripravovala sa rovnakým spôsobom ako v práci [8]. Experimenty sa robili pri teplote 1000 ± 5 °C. Teplota sa merala termočlánkom Pt/PtRh (10 %, Rh) ponoreným priamo do taveniny. Usporiadanie experimentu sa volilo tak, aby bolo možné v maximálnej miere využiť zariadenie používané pri štúdiu elektródových procesov metódou $E-\tau$ kriviek. Dôvodom pre takéto usporiadanie bola snaha priblížiť sa čo najviac podmienkam, v akých sa registrujú $E-\tau$ krivky.

Určenie vylučovacieho potenciálu hliníka

Schému zariadenia znázorňuje obr. 1. Do platinového téglíka (*I*) sa ponorili tri platinové elektródy v tvare drôtikov \varnothing 0,5 mm. Anóda (*A*) a katóda (*K*) sa polarizovali napätím 2,2 V odvetveným zo 4 V batérie (2) cez potenciometer (3). Napätie na potenciometri sa nastavilo pred pripojením elektród. Počas elektrolýzy sa meral potenciálny rozdiel jednotlivých dvojíc elektród, a to tak, že sa tieto elektródy postupne pomocou



Obr. 1. Zariadenie použité na určenie vylučovacieho potenciálu hliníka.

1 — platinový téglík s taveninou, A — anóda; 2 — akumulátorová batéria 4 V, K — katóda; 3 — potenciometer, S — porovnávacía elektróda; 4 — prepínač, T — termočlánok; 5 — oscilograf.

prepínača (4) pripojovali na vstup elektrónkového oscilografu (5). Potenciálny rozdiel elektród sa zakresľoval na obrazovke oscilografu a fotograficky sa registroval. Film sa vyhodnocoval ako v [8].

Medzi jednotlivými elektródami sa namerali tieto hodnoty rozdielu potenciálov:

katóda—porovnávacía elektróda	1,69 V
porovnávacía elektróda—anóda	0,37 V
spolu:	<hr/> 2,06 V
katóda—anóda	2,06 V

Určenie vylučovacieho potenciálu sodíka

Použilo sa obdobné zariadenie s tým rozdielom, že sa meral len potenciálny rozdiel medzi katódou a porovnávacou elektródou. Preto nebolo potrebné používať prepínač (4; obr. 1) a katóda s porovnávacou elektródou sa pripojili priamo na vstup oscilografu. Napätie privádzané na elektródy sa postupne zvyšovalo, pričom sa otvorom v peci pozorovali elektródy ponorené do taveniny. Pri určitej hodnote potenciálu sa objavili intenzívne žlté plamienky, ktoré tvorili venček okolo katódy. Po znížení potenciálu tieto plamienky zanikli a po opätovnom zvýšení sa objavili pri jeho pôvodnej hodnote. Rozdiel potenciálov medzi katódou a porovnávacou elektródou pri minimálnom napätí, pri ktorom dochádzalo k opísanému javu, zaregistroval sa fotograficky. Jeho hodnota bola 1,9 V.

Diskusia

Zhodnotenie experimentálnych výsledkov

Je známe, že pri elektrolýze tavenín sústavy $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ sa najprv rozkladá kyslíčnik hlinitý. Pri vyšších prúdových hustotách (t. j. súčasne pri vyšších hodnotách potenciálu) sa k tejto reakcii postupne pridružujú ďalšie. Na katóde sa začne spolu s hliníkom vylučovať sodík, na anóde môže dochádzať k uvoľňovaniu fluóru. Rozkladné napätie kyslíčnika hlinitého na platinových elektródach pri elektrolýze tavenín daného zloženia a teploty 1000 °C sa udáva v rozmedzí 2,078—2,18 V [3]. Pri určovaní vylučovacieho potenciálu hliníka sme elektródy polarizovali napätím vopred nastaveným na 2,2 V Túto hodnotu sme volili preto, aby sme vylúčili priebeh ďalších procesov, ktoré vyžadujú vyšší potenciál. Zníženie potenciálu z 2,2 V na 2,06 V nastalo znížením celkového odporu okruhu po pripojení elektrolýzéra

paralelne k časti potenciometra. Elektrolýza Al_2O_3 prebiehala napriek tomu, že potenciál 2,06 V leží pod udávaným intervalom. O tom svedčí tenká vrstvička hliníka, ktorá sa po čase vylúčila na platinovej elektróde.

Z výsledku merania vyplýva, že z celkového napätia 2,06 V pripadá na katodický proces 1,69 V a na anodický proces 0,37 V (merané voči nezataženej platinovej porovnávacej elektróde). Pri aplikácii metódy $E-\tau$ kriviek na taveninu rovnakého zloženia sa pri teplote 1000 °C namerali voči platinovej porovnávacej elektróde tieto hodnoty zdržaní (podľa [8]):

<i>A</i>	$-1,914 \pm 0,003 \text{ V}$,
<i>B</i>	$-1,692 \pm 0,002 \text{ V}$,
<i>C</i>	$-1,511 \pm 0,002 \text{ V}$,
<i>D</i>	$-1,307 \pm 0,002 \text{ V}$.

Potenciál katódy pri elektrolýze sa rovná takmer presne potenciálu zdržania *B*. Keďže obidva potenciály sa merali v prakticky rovnakých podmienkach, sme oprávnení predpokladať, že pri zdržaní *B* prebieha reakcia



Potenciál anódy, na ktorej prebieha vylučovanie kyslíka:



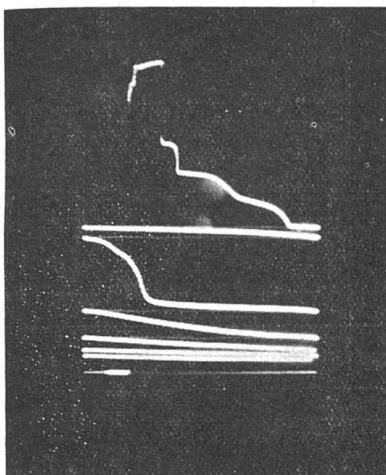
bol proti porovnávacej elektróde kladnejší o 0,37 V. Ak prihliadneme na prácu Mašovca a Revaziana [10], ktorí dokázali v prípade platinovej elektródy v tavenine $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ pri nižšom obsahu kyslíka v plynenej fáze silný posun potenciálu negatívnym smerom, môžeme aj našu porovnávaciu elektródu pokladať za kyslíkovú. Tento predpoklad potvrdzujú i práce A. A. Kolotijovej a spolupracovníkov [2, 6, 7].

V druhom pokuse sa určil potenciál, pri ktorom sa začal spolu s hliníkom vylučovať aj sodík, a to v takom množstve, že jeho pary prekonalí vonkajší tlak a vystupovali v podobe bubliniek od katódy. V priestore nad taveninou sa zapalovali a vzniknuté plamienky boli veľmi dobrou indikáciou procesu vylučovania sodíka. Analógia s pokusmi E. Grünerta [5], ktorý pozoroval vznik žltých plamienkov pri zahrievaní hliníka s kryolitom a na základe toho považoval hliník za elektronegatívnejší než sodík, je vyslovene formálna. K. Grjotheim dokázal [4], že v danom prípade šlo o vodík uvoľňovaný z vody, ktorá bola prítomná v tavenine. Pri našom usporiadaní sa vodík z prípadne prítomnej vlhkosti musel vylúčiť už pri podstatne nižšej hodnote potenciálu. Nameraná hodnota vylučovacieho potenciálu sodíka $-1,9 \text{ V}$ sa dobre zhoduje s potenciálom zdržania $A = -1,914 \pm 0,003 \text{ V}$. Na základe toho usudzujeme, že pri zdržaní *A* prebieha proces



Rozbor $E-\tau$ krivky

Pri polarizácii inertných platinových elektród impulzom opísaným v [8] sa na $E-\tau$ krivke vytvárajú dve potenciálne vlny (pozri obr. 2 vľavo hore). Okrem toho je možné pozorovať na vzostupnej časti slabý bod (*Q*), ktorý zodpovedá veľmi krátkej zastávke potenciálu (približne uprostred medzi čiarou nulového potenciálu a vlnou napätového impulzu). Zreteľne vyvinuté a dobre reprodukovateľné vlny



Obr. 2. $E-\tau$ krivka taveniny $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$. Polarizácia napätovým impulzom. Teplota 1120°C .

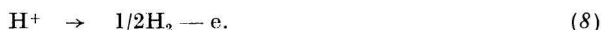
zodpovedajú dvom hlavným procesom, ktoré prebiehajú pri elektrolýze taveniny $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ na katóde:



Pozorovaná zastávka potenciálu Q na vzostupnej časti napätového impulzu leží v porovnaní so zdržaním D pri hodnotách o niečo negatívnejších. Pre jej vznik prihádza do úvahy jedna z týchto reakcií:



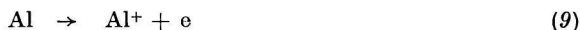
a takisto



Reakcia (6) vyžaduje prítomnosť iónov Al^+ . Nie je vylúčené, že malé množstvo týchto iónov je v tavenine prítomné. Reakcia (7) vyjadruje vylučovanie iónov na platinovej elektróde spojené s depolarizáciou. Na základe Grjotheimovej práce [4] nemožno vylúčiť ani reakciu (8), ktorá vyjadruje vybíjanie vodíkových iónov z vlhkosti prítomnej v tavenine. Dĺžka nižšej vlny polarizačného impulzu je závislá od prúdovej hustoty na katóde. Pri opakovaných meraniach s použitou zápornou elektródou sa jej povrch postupne čoraz viac rozrušovaním zväčšuje. Súčasne sa predlžuje trvanie nižšej vlny impulzu.

Po skončení polarizácie potenciál spočiatku poklesne veľmi prudko (skokom); jeho ďalší pokles je brzdený priebehom reakcií na elektróde. Charakter týchto procesov je však zásadne odlišný od procesov prebiehajúcich pri impulze. Zatiaľ čo pri polarizácii prebiehali na zápornej elektróde redukčné procesy, po skončení impulzu sa prúdokruh rozpojuje (ak zanedbáme spojenie tejto elektródy s porovnávacou elektródou cez oscilograf, ktorý predstavuje odpor $1\text{ M}\Omega$) a na elektróde začínajú prebiehať oxidačno-redukčné procesy. Z elektródy sa neodvádzajú prakticky nijaké elektróny a elektrická rovnováha vyžaduje, aby sa náboje uvoľnené pri oxidácii produktov elektrolýzy spotrebovali na priebeh redukčných procesov. Poten-

ciál elektródy v každom časovom okamihu je určený rýchlosťou jednotlivých čiastkových reakcií, ako aj tvarom $I-E$ krivky týchto procesov. V určitých časových úsekoch vplyv jednej zo zúčastnených reakcií na jej potenciál prevláda, čo sa prejaví na $E-\tau$ krivke potenciálovým zdržaním, ktoré je charakteristické pre daný proces. Z tohto hľadiska možno predpokladať, že pri zdržaní A určuje potenciál elektródy prevažne proces (3) a pri zdržaní B proces (1). Otázka procesov vyvolávajúcich zdržania C a D zatiaľ nie je dostatočne objasnená. Predpokladáme, že pri zdržaní C má prevládajúci vplyv na potenciál reakcia



a pri zdržaní D reakcia



Hoci ióny Al^{2+} zatiaľ neboli v taveninách na báze kryolitu dokázané, je niekoľko faktov, ktoré podporujú náš predpoklad o ich existencii:

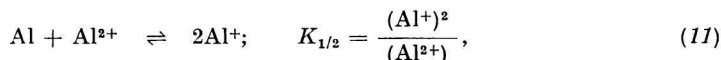
1. Hodnoty práce pri ionizácii hliníka do stupňov 1+, 2+, 3+ stúpajú viacmenej pravidelne (na rozdiel od ionizácie do stupňa 4+), čo značí, že ionizácia sa môže zastaviť prakticky na ľubovoľnom z týchto troch stupňov. Ionizačná práca má podľa [11] nasledujúce hodnoty:

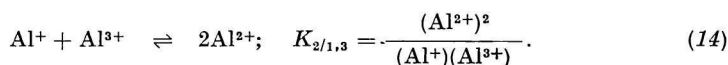
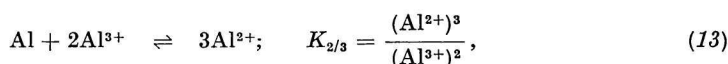
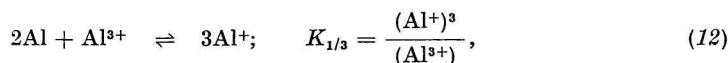
Al	\rightarrow	$\text{Al}^+ + e$	137,4 kcal/gramión,
Al^+	\rightarrow	$\text{Al}^{2+} + e$	431,8 kcal/gramión,
Al^{2+}	\rightarrow	$\text{Al}^{3+} + e$	652,4 kcal/gramión,
Al^{3+}	\rightarrow	$\text{Al}^{4+} + e$	2751,4 kcal/gramión.

2. Literatúra z anorganickej chémie (napr. [11]) opisuje zlúčeniny dvojmocného hliníka ako AlO alebo AlS .

3. V roztoku AlI_3 v kvapalnom amoniaku bol podľa G. W. Watta a spolupracovníkov [12] zistený ión Al^{2+} .

Experimenty, ktoré boli sčasti opísané v [8], poukazujú na vzájomný súvis zdržaní B , C a D . Ak sa volili pracovné podmienky tak, aby sa pri zobrazení impulzu objavila len jedna potenciálová vlna (čo sa dosiahlo napr. skrátením doby impulzu, znížením potenciálu impulzu, vykonaním viacerých pokusov s neobnovovanou elektródou a pod.), potom pri $E-\tau$ krivke vymizlo zdržanie A . Zdržania B , C a D však boli vždy súčasne prítomné. Keď sa záporná platinová elektróda nahradila zlatou, vytváral vylučovaný hliník kvapalnú zliatinu a sodíková vlna sa pre vysokú depolarizáciu pri vylučovaní hliníka neobjavila. Na $E-\tau$ krivke sa zaregistrovali zdržania B , C a D , avšak všetky boli značne posunuté smerom k nižším záporným hodnotám potenciálu. Z uvedených dôvodov usudzujeme, že pri zdržaniach $B-D$ sú určujúcimi reakcie, pri ktorých prebieha rozpúšťanie hliníka za vzniku rôznych druhov iónov. Za predpokladu, že v reakciách vystupujú aj ióny Al^{2+} , obsahuje uvedená sústava kovový hliník a tri druhy iónov (Al^+ , Al^{2+} a Al^{3+}). Teoretický rozbor takejto sústavy vo všeobecnom tvare podáva práca [9]. V tejto sústave sa vo všeobecnosti vyskytuje 6 potenciálov: $E_{3/0}$, $E_{2/0}$, $E_{1/0}$, $E_{3/1}$, $E_{2/1}$, $E_{3/2}$ (pričom $E_{3/0}$ značí $E_{\text{Al}_3^+/3\text{Al}}$ atď.). Pre usporiadanie štandardných hodnôt týchto potenciálov na potenciálovej osi sú rozhodujúce hodnoty rovnovážnych konštánt reakcií:





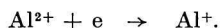
Podľa [1] je $K_{1/3} = 6 \cdot 10^{-4}$ (pri 960°C). Číselné hodnoty ostatných konštánt nepoznáme. Keďže však ióny Al^{2+} v taveninách daného zloženia dosiaľ unikali pozornosti, je vysoko pravdepodobné, že ich rovnovážna koncentrácia je veľmi nízka. Potom platí:

$$K_{1/2} > 1; \quad K_{2/3} < 1; \quad K_{2/1,3} < 1.$$

Usporiadanie štandardných elektrónových potenciálov bude nasledujúce (podrobnejšie pozri v [9]):

$$E_{3/2}^0 < E_{3/1}^0 < E_{3/0}^0 < E_{1/0}^0 < E_{2/0}^0 < E_{2/1}^0.$$

V súhlase s postavením jednotlivých potenciálov na potenciálovej osi je reakcia (10) poslednou anodickou reakciou, pri ktorej sa rozpúšťa voľný hliník z elektródy. Uvoľňované elektróny sa spotrebúvajú katodickou reakciou:



Okrem toho sa časť elektrónov odvádza vonkajším obvodom cez oscilograf na porovnávaciu elektródu. Začína sa teda uplatňovať vplyv článku *záporná elektróda/elektr. lyt/porovnávací elektróda*, a to tým viac, čím menšia je rýchlosť reakcií na sledovanej elektróde. Ďalší pokles potenciálu po skončení zdvížania je veľmi nepravidelný. Dochádza k oxidácii hliníka zo zliatiny s platinou, pričom hliník sa postupne uvoľňuje z miest o rôznej aktivite. Pokles potenciálu je v konečnej fáze veľmi nepatrný, pričom rozdiel potenciálu sledovanej a porovnávací elektródy limitne konverguje k nule.

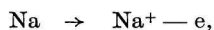
Uvedený výklad je jednou z možností, ako vysvetliť procesy prebiehajúce na platinovej elektróde po ukončení jej polarizácie. Nie je, pravda, vylúčené, že súčasne dochádza k redukcii kyslíka na sledovanej elektróde.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ
В КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВАХ МЕТОДОМ $E-\tau$ КРИВЫХ (II)
ОБЪЯСНЕНИЕ ЗАДЕРЖКИ НА КРИВЫХ

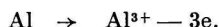
Ц. Кубик, М. Малиновский

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

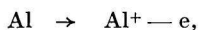
Потенциальные задержки, которые наблюдались на $E-\tau$ кривых расплава $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$, объясняются окислительно-восстановительными процессами, протекающими после предварительной поляризации на отрицательном электроде. Стационарный потенциал электрода в области задержки потенциала определяется, в основном, одним из окислительных процессов. Нашли, что задержка A вызывается протеканием реакции



а задержка *B* реакцией



Предполагается, что задержка *C* вызвана реакцией



а задержка *D* реакцией



На последней стадии процесса может проявляться все возрастающее влияние элемента:

отрицательный электрод/электролит/электрод сравнения.

В дальнейшем понижение потенциала происходит нерегулярно и очень медленно. При этом в реакции принимает участие алюминий, который постепенно выделяется из платинового электрода.

Перевела Т. Диллингерова

INVESTIGATION OF THE ELECTRODE PROCESSES IN THE CRYOLITE
MELTS BY THE METHOD OF $E-\tau$ CURVES (II)
INTERPRETATION OF THE ARRESTS ON THE CURVES

C. Kubík, M. Malinovský

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences,
Bratislava

The potential arrests observed on the $E-\tau$ curves of the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ are supposed to be due to the oxidation — reduction processes which, after previous polarization, take place on the negative electrode. In the range of the arrest, the stationary electrode potential is chiefly determined by one of the oxidation processes. It was found that the arrest *A* is caused by the reaction



the arrest *B* by the reaction



As to the arrest *C*, we suppose the following reaction



and for the arrest *D*



In the last phases of the process the cell

negative electrode/electrolyte/standard electrode

may get greater influence.

Further potential drop is irregular and very slow. Aluminium which is successively evolved from the platinum electrode takes part in the reaction.

Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. *Fizičeskaja chimija rasplavlennych solej i šlakov (Sbornik trudov)*, 22. Metallurgizdat, Moskva 1962.
2. Delimarskij J. K., Kolotij A. A., Griščenko B. F., *Ukr. chim. ž.* **27**, 760 (1961).
3. Delimarskij J. K., Markov B. F., *Elektrochimija rasplavlennych solej*, 151. Metallurgizdat, Moskva 1960.
4. Grjotheim K., *Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis*. F. Bruns Bokhandel, Trondheim 1956.
5. Grünert E., *Z. Elektrochem.* **48**, 398 (1942).
6. Kolotij A. A., *Ukr. chim. ž.* **28**, 188 (1962).
7. Kolotij A. A., Delimarskij J. K., *Ukr. chim. ž.* **28**, 53 (1962).
8. Kubík C., Malinovský M., *Chem. zvesti* **21**, 920 (1967).
9. Malinovský M., Kubík C., *Chem. zvesti* (v tlači).
10. *Trudy četvertogo soveščanija po elektrochimii*, 334. Moskva 1959.
11. Remy H., *Anorganická chemie I*, 331, 359. Praha 1961.
12. Watt G. W., Hall J. L., Choppin G. R., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5920 (1951).

Do redakcie došlo 22. 5. 1967

Adresa autorov:

Ing. Ctírad Kubík, CSc., doc. Ing. Milan Malinovský, CSc., Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.