

Beitrag zur Methodik des Messens der Zersetzungsspannung von Al_2O_3 in Schmelzen der Systeme $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$

A. SILNÝ, M. MALINOVSKÝ und K. MATIAŠOVSKÝ

*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava 9*

Eingegangen am 7. Februar 1969

Prof. Dr. Tech. Kai Grjotheim zum 50. Geburtstag gewidmet

Die Methodik des Messens der Zersetzungsspannung von Al_2O_3 und der weiteren Elektrolytkomponenten in den Systemen $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ bei einer Temperatur von 1000°C wird beschrieben. Zum Messen wurde die Methode der $I\text{—}E$ -Kurven in zwei Modifikationen angewandt. Beim ersten Anordnen wurde zum Registrieren der $I\text{—}E$ -Kurven ein Oszilloskop für langsame Prozesse gemeinsam mit einem Relais-Eingaben-Umschalter verwendet. Bei der zweiten Variante wurde ein 8-Schleifen-Galvanometerszillograph und eine Transistorquelle für die linear wachsende Spannung verwendet. Es wurde festgestellt, daß die auf beide Arten ermittelten Resultate praktisch gleich sind. Die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von Aluminiumoxid von seiner Konzentration in der Schmelze bei 1000°C kann für das System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ mit der Gleichung $E_{z(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ} = 2669 - 496(x + 1)^{0,1}$ mV ausgedrückt werden, bzw. gilt für das System $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ die Gleichung $E_{z(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ} = 1914 + 259(x + 1)^{-0,5}$ mV, wobei x die Konzentration von Al_2O_3 in Gewichtsprozenten bezeichnet.

The methods of measuring the decomposition potential of Al_2O_3 and of the other electrolyte components in the systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ and $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ at a temperature of 1000°C have been presented. Two modifications of the $I\text{—}E$ curves method have been applied. In the first arrangement an oscilloscope of slow processes together with a relay input switch were used for the registration of the $I\text{—}E$ curves. In the second modification an eight-coil galvanometer oscillograph and a transistor supply of the linearly increasing voltage were used. In both cases, the results have been found to be practically the same. The dependence of the decomposition potential of aluminium oxide on its concentration in the melt at 1000°C may be expressed for the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ by the equation $E_{d(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ} = 2669 - 496(x + 1)^{0,1}$ mV, and for the system $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ by the equation $E_{d(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ} = 1914 + 259(x + 1)^{-0,5}$ mV; x being the Al_2O_3 concentration in weight %.

Die Werte der Zersetzungsspannung der einzelnen Komponenten gehören zu den wichtigsten Parametern, die die physikalisch-chemischen und elektrochemischen Eigenschaften eines Elektrolyten charakterisieren. Im Falle der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$, die als Grundelektrolyte bei der Aluminiumerzeugung

verwendet werden, sind diese Werte — gemeinsam mit den Ausscheidungspotentialwerten der in der Schmelze vorhandenen Kationen — auch von technischem Standpunkt von großer Bedeutung, und zwar mit Rücksicht darauf, daß in den Bedingungen der Elektrolyse die Zersetzungsspannung von Al_2O_3 niedriger sein muß als die Zersetzungsspannung jeder beliebigen anderen realen oder potentiellen Komponente des Elektrolyten.

Der Wert der Zersetzungsspannung kann experimentell oder mittels Berechnung bestimmt werden. Bei den einzelnen geschmolzenen Salzen ist die Zersetzungsspannung zahlenmäßig gleich der EMK des entsprechenden reversibel arbeitenden galvanischen Elementes. Die theoretische Zersetzungsspannung kann auf Grund der bekannten thermodynamischen Daten [1—4] auch relativ einfach berechnet werden. Für den Fall von multikomponenten Systemen kann, mit Rücksicht auf die Tatsache, daß die nötigen thermodynamischen Größen in vielen Fällen vorläufig noch nicht veröffentlicht worden sind, die genaue Berechnung nicht durchgeführt werden. In diesen Fällen ist der experimentelle Weg die derzeit einzige Möglichkeit die Zersetzungsspannung zu bestimmen.

Zweck dieser Arbeit war es, eine Methode zu entwickeln, die eine schnelle und dabei verlässliche Bestimmung der Zersetzungsspannung von Aluminiumoxid, bzw. der anderen Elektrolytkomponenten, bei der Elektrolyse von Schmelzen auf Kryolithbasis ermöglichen würde.

Die experimentellen Methoden, die zur Bestimmung der Zersetzungsspannung benutzt werden, können im Prinzip in drei Gruppen geteilt werden:

1. das Messen der EMK eines reversibel arbeitenden galvanischen Elementes,
2. die Bestimmung der elektromotorischen Gegenspannung mit Hilfe eines Kommutators,
3. die Methode der $I-E$ -Kurven.

Die Anwendung der verschiedenen Varianten der Methoden der ersten Gruppe ist durch die Möglichkeit, ein adäquates galvanisches Element zu konstruieren, bedingt. Mit Rücksicht darauf, daß es für den Fall von Alkalimetallfluoriden bis nun noch nicht gelungen ist ein reversibel arbeitendes galvanisches Element zu konstruieren, konnte diese Methode beim Studium der untersuchten Systeme nicht verwendet werden [5].

Die Kommutator-Methoden [6—10] erfordern eine recht komplizierte Einrichtung.

Aus diesem Grunde haben wir uns bei unserer Arbeit auf die Anwendung der $I-E$ -Kurven-Methode eingestellt, die sich beim Studium der Schmelzen auf Kryolithbasis verhältnismäßig gut bewährt hat [11—13]. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß zu inerten, in die Schmelze getauchten Elektroden Gleichspannung geleitet wird, und nachdem der Strom stationär geworden ist, wird sein Wert abgelesen. Die gemessenen Werte werden graphisch in Abhängigkeit vom Potential dargestellt, die erhaltene Kurve auf den Nullwert des Stromes extrapoliert und auf der Potentialachse wird die Zersetzungsspannung abgelesen.

Verglichen mit wäßrigen Elektrolytlösungen ist das experimentelle Studium von geschmolzenen Salzen, besonders von Fluoriden, mit Rücksicht auf den spezifischen Charakter der Schmelzen, wesentlich komplizierter. Beim Messen der Zersetzungsspannung nach der $I-E$ -Kurven-Methode wird die Genauigkeit der gemessenen Werte — besonders durch den hohen Wert des Reststromes, der in Schmelzen im allgemeinen um ein bis zwei Ordnungen höher ist als in wäßrigen Lösungen — ungünstig beeinflusst [5]. Die Meßgenauigkeit wird zufolge der Tatsache, daß das gemessene Potential aus mehreren Komponenten besteht, weiter herabgesetzt. Diese

Komponenten sind: die elektromotorische Gegenspannung eines reversibel arbeitenden galvanischen Elementes, die notwendige Spannung zur Überwindung des Ohmschen Widerstandes des Elektrolyts und die Überspannung.

Zufolge des ungünstigen Einflusses dieser Faktoren weisen die elektrochemischen Messungen in geschmolzenen Salzen eine wesentlich niedrigere Genauigkeit auf, als die analogen Messungen in wäßrigen Lösungen. Dieser Unterschied wird z. B. bei dem Umstand deutlich erkennbar, daß bei Schmelzen Messungen mit einer Genauigkeit von ± 20 mV als sehr gut betrachtet werden können, während bei wäßrigen Lösungen diese Genauigkeit nicht genügt.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Für die Bereitung der Proben wurde verwendet:

NaF, p. a., KF, p. a.

AlF_3 , bereitet durch Sublimation in einer Platinapparatur laut [14], mit der Zusammensetzung 99,5% AlF_3 und 0,5% Al_2O_3 .

Al_2O_3 , „rein“, mit 99% Al_2O_3 , das vor der Verwendung zwei Stunden bei 1200°C gegläht wurde.

K_3AlF_6 und Na_3AlF_6 wurden durch Verschmelzen von AlF_3 und NaF, bzw. KF im stöchiometrischen Verhältnis bereitet.

Bei der Bereitung der Proben wurde auch der Gehalt an Al_2O_3 im sublimierten Aluminiumfluorid berücksichtigt.

Apparatur und Arbeitsverfahren

Zwei verschiedene Varianten der $I-E$ -Kurven-Methode wurden angewandt. Das Blockschema der Apparatur, die bei der ersten Variante benutzt wurde, ist auf Abb. 1

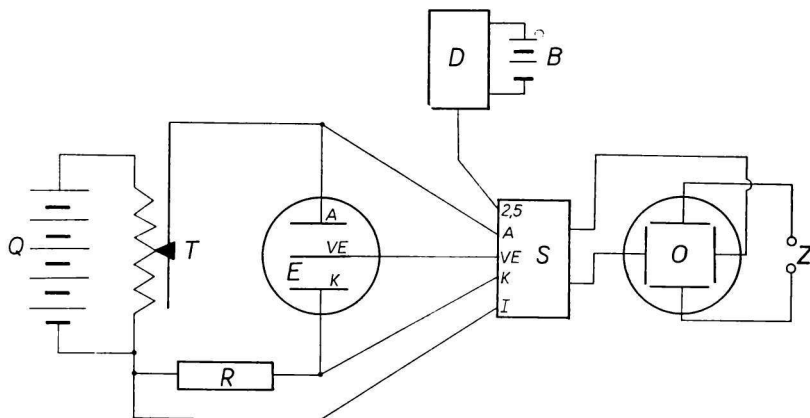


Abb. 1. Blockschema der bei der ersten Variante benützten Einrichtung.

Z — Zeitbasis des Oszilloskops, O — Oszilloskop, S — Umschalter, B — Kalibrationsquelle, D — Kompensator, E — Zelle mit Elektroden, A — Anode, K — Kathode, VE — Vergleichselektrode, T — Potentiometertrommel, R — Widerstand zur Bestimmung des Stromwertes, Q — Polarisationsquelle.

dargestellt. Das Meßelement bildete ein Platintiegel mit der Schmelze, in die die Elektroden getaucht wurden. Als Elektroden wurden 0,5 mm Platindrähte benützt. Außer der Anode und der Kathode wurde auch eine Vergleichselektrode verwendet, die laut [15–17] in Schmelzen mit Sauerstoffionen, bzw. in einer Oxygen enthaltenden Atmosphäre als Sauerstoffelektrode arbeitet. Die Verwendung der Vergleichselektrode ermöglichte das Beobachten der relativen Änderung des Anoden- und Kathodenpotentials im Verlauf des Experimentes.

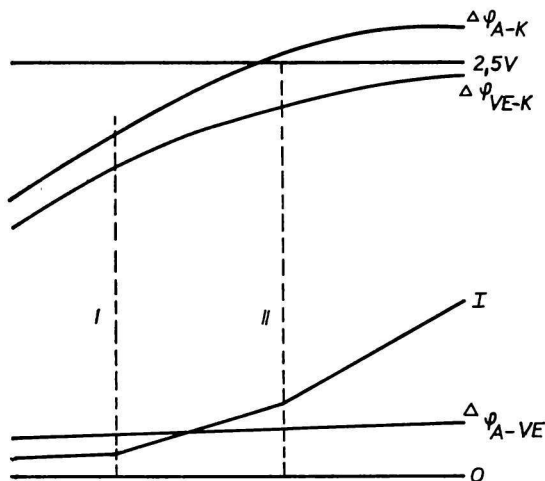


Abb. 2. Schematischer Verlauf der registrierten Abhängigkeiten.

0; 2,5 V — Kalibrationslinien 0 und 2,5 V, I — durch das Element fließender Strom, $\Delta\varphi_{A-K}$ — Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Kathode, $\Delta\varphi_{A-VE}$ — Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Vergleichselektrode, $\Delta\varphi_{VE-K}$ — Potentialdifferenz zwischen der Vergleichselektrode und der Kathode.

Die Potentialdifferenz der Elektroden wurde in der Weise bestimmt, daß die Potentiale der einzelnen Elektrodenpaare, der durch das Element fließende Strom und die Kalibrationspotentiale (0 und 2,5 V) mit Oszilloskop gemessen wurden. Das eingeleitete Potential wuchs mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 V/min. Bei Benützung der Vergleichselektrode mußten am Oszilloskop gleichzeitig sechs Kurven registriert werden: die Spannung zwischen der Anode und der Kathode, zwischen der Anode und der Vergleichselektrode, die Linie des Nullpotentials, das Kalibrationspotential 2,5 V und der durch das Element fließende Strom. Der Verlauf dieser Kurven ist auf Abb. 2 schematisch dargestellt. Die Aufzeichnung auf dem Oszilloskop-Bildschirm wurde photographiert. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß der reale Verlauf der registrierten Kurven mit dem angenommenen Schema gute Übereinstimmung aufweist.

Zum Unterschied von der klassischen Methode der $I-E$ -Kurven wird bei dieser experimentellen Anordnung die Potentialdifferenz der Elektroden in Polarisationsbedingungen in gegenseitiger Zeitabhängigkeit gemessen, so daß die registrierten Kurven den Charakter von $E-\tau$ -Polarisationskurven haben. Der Wert des durch die Elektrolysenzelle

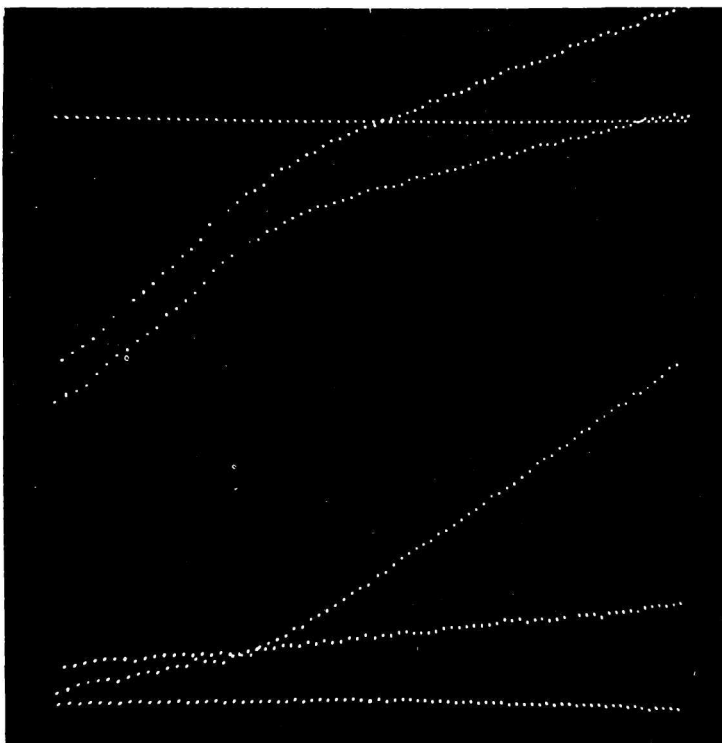


Abb. 3. Aufzeichnung auf dem Oszilloskop-Bildschirm.

fließenden Stromes wurde auf Grund des gemessenen Wertes des Potentials berechnet, das durch den Stromdurchgang durch einen konstanten, in den Kreis eingebauten Widerstand entstanden ist. Mit Rücksicht darauf, daß zu jedem Stromwert entsprechende Werte der Potentialdifferenz zwischen einem beliebigen Elektrodenpaar gehören, können auf Grund der registrierten Kurven durch einfache Transformation der Koordinaten klassische $I-E$ -Kurven konstruiert werden.

Damit auf einem Einstrahloszilloskop gleichzeitig sechs Kurven registriert werden können, mußte ein Schalter konstruiert werden, der die einzelnen Potentiale automatisch auf die Oszilloskop-Eingabe umschaltet. Zu der Konstruktion des Umschalters (Abb. 4) wurden 7 St. Telephonrelais des Siemens-Typs sowie ein Telephon-Schrittwähler benützt. Relais und Wähler hatten versilberte Kontakte, damit die korrosive Wirkung der Fluoriddämpfe gemildert wird.

Beim Durchgang des Stromes durch das Element entsteht im Elektrolyt Ohmsches Spannungsgefälle. Der Wert dieser Komponente wurde in der Weise bestimmt, daß der Ohmsche Widerstand mittels Wechselstrom und unter Zuhilfenahme derselben, gleich tief wie beim eigentlichen Messen eingetauchten Elektroden, gemessen wurde. Auf Grund des bekannten, durch das Meßgefäß fließenden Stromes wurde der Wert der IR-Komponente bestimmt, der dann von der gemessenen Spannung abgezählt wurde.

Bei der zweiten Variante wurde beim Messen ein Achtschleifen-Galvanometer-Registrieroszillograph 8 SO-4 benützt, wodurch der Eingaben-Umschalter wegfällt, dessen Schallkontakte trotz sorgfältiger Wartung ständig korrodierten. Die Potentiometertromme,

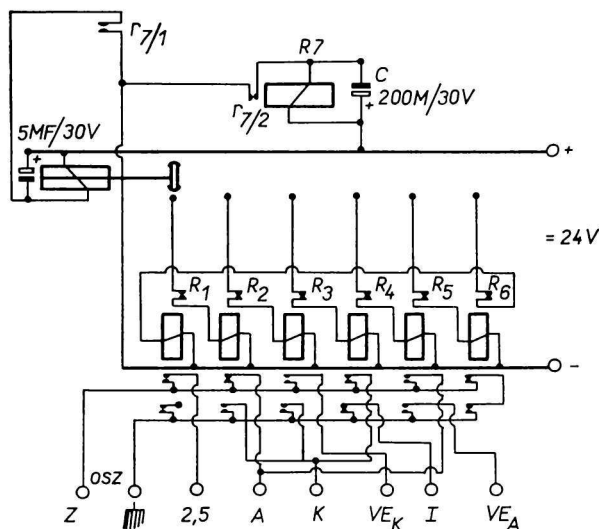


Abb. 4. Schema des Umschalters.

R_1 — R_6 — Telephonrelais, 2,5 — Einschalten der Kalibrationsspannung 2,5 V, A — Einschalten der Anode, K — Einschalten der Kathode, VE_A — Einschalten der Vergleichselektrode gegen Anode, VE_K — Einschalten der Vergleichselektrode gegen Kathode, I — Einschaltung zur Strommessung, Osz — Einschalten des Oszilloskops.

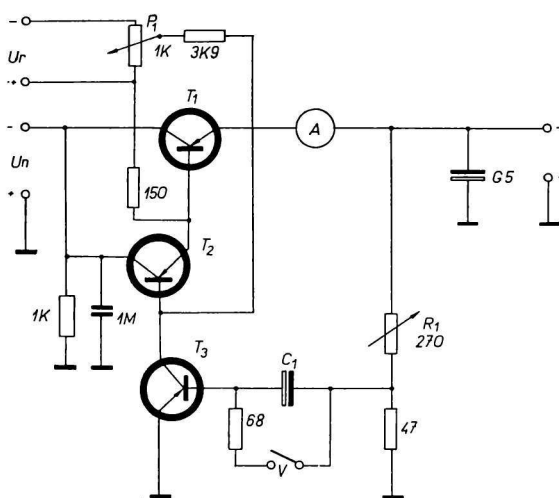


Abb. 5. Schema der Transistorquelle für langsam wachsende Spannung.

T_1 — 4 NU 73, T_2 — OC 72, T_3 — OC 75.

deren mechanischer Kontakt in der Fluoriddampfumgebung ebenfalls korrodierte, wurde gegen eine Transistorquelle langsam wachsender Spannung umgetauscht; das Schema ist auf Abb. 5 ersichtlich. Im Prinzip handelt es sich um einen Spannungsstabilisator, wo statt eines Vergleichsnormals ein elektrolytischer Kondensator mit der Kapazität 5 G vorhanden ist. Der Kondensator wird ununterbrochen mit einem kleinen konstanten Strom der Transistorbasis T 3 geladen. Proportionell zum Wachsen der Spannung auf dem elektrolytischen Kondensator steigt linear auch die Spannung bei der Ausgabe des Stabilisators. Der innere Widerstand dieser Quelle ist kleiner als 1 Ohm.

Als Quelle der Kalibrationsspannung wurde bei beiden Modifikationen eine Schaltungsanordnung benützt, die aus einem 4 V-Akkumulator, einem Potentiometer, einem QTK-Kompensator und aus einem Weston-Normal-Element gebildet wurde. Die Ungenauigkeit beim Einstellen der Kalibrationsspannung betrug weniger als $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ V.

Bei der zweiten Variante konnte mit Rücksicht auf den kleinen inneren Widerstand der Oszillographschleifen die Vergleichselektrode nicht benützt werden. Der Verlauf der bei dieser Variante registrierten $I-E$ -Kurven war analog zu dem der ersten Variante entsprechenden Kurven.

Der Tiegel mit der Schmelze war in beiden Fällen in einem Silitofen placiert. Das Messen fand bei einer Temperatur von 1000°C statt, wobei die Abweichungen von dieser Temperatur während des Messens weniger als $\pm 3^\circ\text{C}$ betrugen. Zum Messen wurde ein Pt-Pt10Rh Thermoelement benützt, das auf die Schmelzpunkte von KCl, K_2SO_4 und Na_2SO_4 kalibriert wurde. Die Fehler bei der Temperaturmessung betrugen weniger als $\pm 2^\circ\text{C}$.

Resultate und Diskussion

In dieser Arbeit wurde die Zersetzungsspannung von Al_2O_3 in Schmelzen der binären Systeme $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{K}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ in dem Konzentrationsintervall 0–12 Gew. % Al_2O_3 gemessen. Bei beiden Systemen zeigten sich auf den $I-E$ -Kurven zwei ausgeprägte Knicke, die der kathodischen Ausscheidung von Aluminium

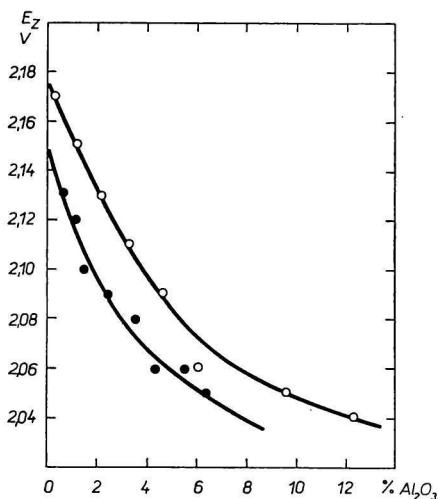


Abb. 6. Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von Al_2O_3 von der Konzentration des Aluminiumoxids in den Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1000°C.

○ gemessene Werte bei der ersten Variante; ● gemessene Werte bei der zweiten Variante.

Tabelle 1

Untersuchungsergebnisse für das System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ gemessen bei 1000°C , bei der ersten Experimentvariante

Zusammensetzung der Schmelze [Gew. %]		Al-Ausscheidung			Na-Ausscheidung		
Na_3AlF_6	Al_2O_3	$\Delta\varphi_{\text{A-VE}}$	$\Delta\varphi_{\text{VE-K}}$	$E_{\text{Z}(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	$\Delta\varphi_{\text{A-VE}}$	$\Delta\varphi_{\text{VE-K}}$	$E_{\text{Z}(\text{Na}_2\text{O})}$
99,78	0,22	0,20	1,97	2,17	0,21	2,13	2,34
99,00	1,00	0,20	1,95	2,15	0,20	2,12	2,32
98,00	2,00	0,20	1,93	2,13	0,21	2,11	2,32
97,00	3,00	0,20	1,91	2,11	0,21	2,08	2,29
96,00	4,00	0,19	1,90	2,09	0,21	2,08	2,29
95,00	5,00	0,19	1,89	2,08	0,20	2,07	2,27
94,00	6,00	0,19	1,87	2,06	0,20	2,07	2,27
91,00	9,00	0,18	1,87	2,05	0,19	2,06	2,25
88,00	12,00	0,17	1,87	2,04	0,19	2,05	2,24

E_{Z} — Zersetzungsspannung (V).

$\Delta\varphi_{\text{A-VE}}$ — Potentialdifferenz zwischen der Anode und der Vergleichselektrode (V).

$\Delta\varphi_{\text{VE-K}}$ — Potentialdifferenz zwischen der Kathode und der Vergleichselektrode (V)

Tabelle 2

Untersuchungsergebnisse für das System $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{--Al}_2\text{O}_3$ gemessen bei 1000°C , bei der ersten Experimentvariante

Zusammensetzung der Schmelze [Gew. %]		$E_{\text{Z}(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ [V]	$E_{\text{Z}(\text{K}_2\text{O})}$ [V]
K_3AlF_6	Al_2O_3		
99,75	0,25	2,15	2,34
99,00	1,00	2,11	2,29
98,00	2,00	2,07	2,27
97,00	3,00	2,04	2,24
96,00	4,00	2,01	2,22
95,00	5,00	2,01	2,20
94,00	6,00	2,00	2,19
91,00	9,00	1,99	2,17
88,00	12,00	1,99	2,16

und Natrium bzw. Kalium entsprechen, und einige kleinere Knicke, die durch verschiedene Faktoren, z. B. durch die Bildung einer intermetallischen Verbindung von Aluminium und Platin, verursacht sein könnten [18].

Die gemessenen Werte der Zersetzungsspannung von Al_2O_3 sind in den Tab. 1 und 2 und auf den Abb. 6 und 7 (erste Variante), bzw. Tab. 3 und 4 und Abb. 1 und 2 (zweite Variante) verzeichnet und dargestellt. Die in den Tabellen resp. Diagrammen verzeichneten Werte repräsentieren den Durchschnitt von sechs unabhängigen Messungen. Die maximale Abweichung der individuell gemessenen Werte vom Durchschnitt betrug bei jeder der beiden Varianten weniger als ± 20 mV.

Tabelle 3

Untersuchungsergebnisse für das System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ gemessen bei 1000°C , bei der zweiten Experimentvariante

Zusammensetzung der Schmelze [Gew. %]		$E_{\text{Z}(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ [V]	$E_{\text{Z}(\text{Na}_3\text{F}_6)}$ [V]
Na_3AlF_6	Al_2O_3		
99,42	0,58	2,13	2,30
98,95	1,05	2,12	2,28
98,48	1,52	2,10	2,28
97,52	2,48	2,09	2,26
96,53	3,47	2,08	2,24
95,53	4,47	2,06	2,24
94,50	5,50	2,06	2,22
93,45	6,55	2,05	2,22

Tabelle 4

Untersuchungsergebnisse für das System $\text{K}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ gemessen bei 1000°C , bei der zweiten Experimentvariante

Zusammensetzung der Schmelze [Gew. %]		$E_{\text{Z}(\text{Al}_2\text{O}_3)}$ [V]	$E_{\text{Z}(\text{K}_2\text{O})}$ [V]
K_3AlF_6	Al_2O_3		
99,53	0,47	2,16	2,30
99,15	0,85	2,14	2,29
98,76	1,24	2,12	2,27
97,97	2,03	2,09	2,26
97,16	2,84	2,08	2,25
96,33	3,67	2,05	2,23
95,48	4,52	2,04	2,23
94,61	5,39	2,02	2,23

Aus dem Verlauf der Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von Aluminiumoxid von seiner Konzentration (Abb. 6 und 7) wie auch aus den tabellierten Werten ist ersichtlich, daß in beiden Fällen bei steigender Aluminiumoxidkonzentration die Zersetzungsspannung in der Schmelze sinkt, was in guter Übereinstimmung mit der Nernst—Petersschen Gleichung steht. Außer der erhöhten Aktivität der Ionen Al^{3+} und O^{2-} (wahrscheinlich in Form von komplexen Ionen des Typs AlOF_x^{1-x} [4]) wird wahrscheinlich — bei Erhöhung der Konzentration von Al_2O_3 in der Schmelze — das Abfallen des Wertes der Zersetzungsspannung auch durch die Depolarisation der Elektroden beeinflusst, da im Hinblick auf die kleine Entfernung der Elektroden, zufolge der Konvektion, eine wechselseitige Reaktion der Elektrolysenprodukte auftreten konnte. Mit Rücksicht auf die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit denen aus der Literatur, kann man annehmen, daß dieser Faktor keinen wesentlichen Einfluß auf die Meßgenauigkeit hat.

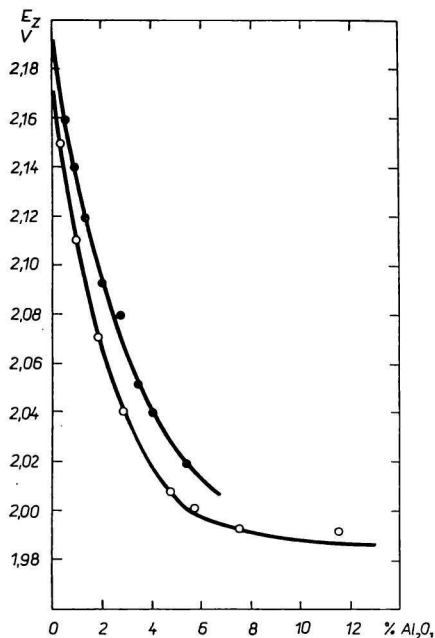


Abb. 7. Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von Al_2O_3 von der Konzentration des Aluminiumoxids in den Schmelzen des Systems $\text{K}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1000°C .

○ gemessene Werte bei der ersten Variante; ● gemessene Werte bei der zweiten Variante.

Die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung des Aluminiumoxids von seiner Konzentration in der Schmelze des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1000°C kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$E_{z(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ} = 2669 - 496(x + 1)^{0,1}. \quad (1)$$

Für die Schmelzen des Systems $\text{K}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ gilt die Gleichung

$$E_{z(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ} = 1914 + 259(x + 1)^{-0,5}, \quad (2)$$

wobei $E_{z(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{1000^\circ}$ Zersetzungsspannung von Al_2O_3 (mV) und x — Konzentration von Al_2O_3 in der Schmelze ist (Gew. %).

Durch Vergleichen der gemessenen Werte der Zersetzungsspannung mit den laut Gl. (1) und (2) berechneten Werten wurde festgestellt, daß der Unterschied kleiner ist als $\pm 1\%$, was praktisch innerhalb der Meßfehlergrenzen (20 mV) fällt.

Durch Extrapolation der Konzentrationsabhängigkeit der Zersetzungsspannung von Aluminiumoxid auf den Nullwert wurde sowohl für Natrium- als auch für Kaliumkryolith der Wert $E_z = 2,17 \pm 0,01$ V ermittelt.

Bei Steigerung der Konzentration von Aluminiumoxid sinkt seine Zersetzungsspannung bis auf den Wert von ungefähr 2,05 V (in Na_3AlF_6), bzw. 2,00 V (in K_3AlF_6) für gesättigte Lösungen. Der Wert 2,05 V, der für die Zersetzungsspannung von Al_2O_3 in einer gesättigten Lösung von $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ bei 1000°C (ungefähr 12 Gew. % Al_2O_3) gemessen wurde, steht in gutem Einklang mit den experimentellen Angaben der Arbeiten [2, 20], ist jedoch etwas niedriger als die entsprechenden, auf Grund

bekannter thermodynamischer Daten ermittelten Werte, die sich im Bereich von 2,078—2,22 V bewegen [1, 19]. Diese Differenz ist bei den gegebenen experimentellen Bedingungen wahrscheinlich die Folge der Depolarisation der Elektroden.

Bei der Elektrolyse wird an der positiven Elektrode Sauerstoff ausgeschieden, sodaß die Anode als eine bestimmte Art Oxygen-Elektrode angesehen werden kann. Mit Rücksicht auf eine verhältnismäßig große Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{A-VE}$ zwischen der Anode und der Vergleichselektrode kann man annehmen, daß unter diesen Bedingungen die Platin-Vergleichselektrode nicht die Funktion der genau definierten Oxygen-Elektrode ausübt. Die Autoren [21] nehmen an, daß das Potential der Pt-Vergleichselektrode vom partiellen Druck des Sauerstoffes über der Schmelze abhängt, jedoch die theoretisch abgeleiteten Werte weichen wesentlich von den experimentell gemessenen Elektroden-Potentialen ab. Mit Rücksicht auf den relativ hohen Dampfdruck der Schmelze, ist die Bestimmung des partiellen Druckes des gasphasigen Oxygens, das direkten Kontakt mit der Schmelze und der Elektrode hat, sehr schwierig, sodaß man die Problematik hinsichtlich der Pt-Vergleichselektrode heute noch nicht als eindeutig geklärt betrachten kann.

In Tabelle 1 sind die gemessenen Potentialwerte der Anode und der Kathode gegen die Vergleichselektrode bei der Elektrolyse der Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$. Aus diesen Werten ist ersichtlich, daß die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{A-VE}$ beim Ausscheiden von Natrium praktisch gleich ist wie beim Ausscheiden von Aluminium. Daraus geht hervor, daß sich bei Änderung der Kathodenreaktion der Charakter des Anodenprozesses nicht ändert. Mit Rücksicht darauf kann die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{A-K}$ zwischen der Anode und der Kathode bei den gegebenen experimentellen Bedingungen, als Zersetzungsspannung von Na_2O betrachtet werden, bzw. als Ausscheidungspotential des Natriums gegenüber der Oxygen-Elektrode (der Anode).

Aus den gemessenen Werten geht weiter hervor, daß bei Erhöhung der Konzentration von Al_2O_3 in der Schmelze, der Wert der Zersetzungsspannung von Na_2O bzw.

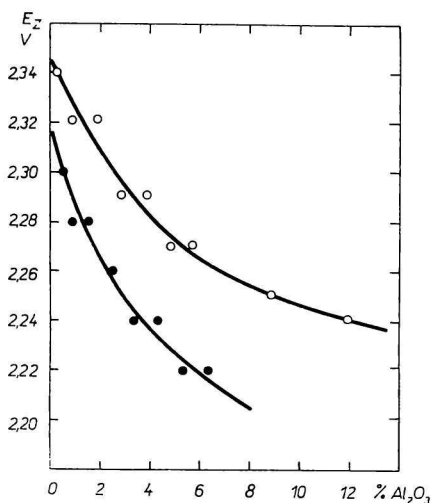


Abb. 8. Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von Na_2O von der Konzentration des Aluminiumoxids in den Schmelzen des Systems $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—Al}_2\text{O}_3$ bei 1000°C.

○ gemessene Werte bei der ersten Variante; ● gemessene Werte bei der zweiten Variante.

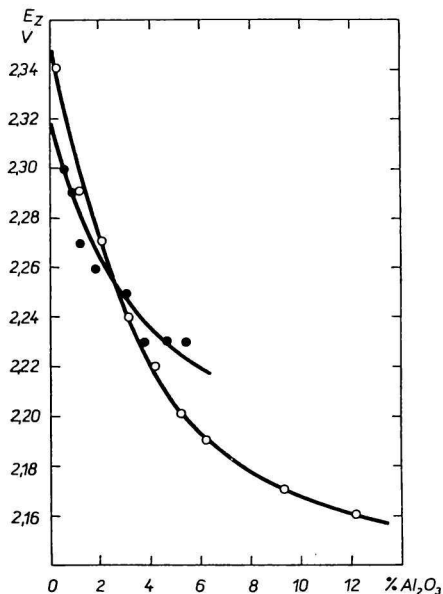


Abb. 9. Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von K_2O von der Konzentration des Aluminiumoxids in den Schmelzen des Systems $K_3AlF_6-Al_2O_3$ bei $1000^\circ C$.

○ gemessene Werte bei der ersten Variante; ● gemessene Werte bei der zweiten Variante.

K_2O sinkt (Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{A-K}$ entsprechend der Ausscheidung von Na bzw. K) (Abb. 8 und 9). Übereinstimmend mit der Nernst—Petersschen Gleichung kann man in diesem Fall das Sinken der Zersetzungsspannung der Alkalimetalloxide mit der erhöhten Aktivität der O^{2-} -Ionen beim Anwachsen der Konzentration von Al_2O_3 in der Schmelze, erklären. Mit Rücksicht darauf, daß die Potentialdifferenz $\Delta\varphi_{A-VE}$ bei wachsender Konzentration von Al_2O_3 nur geringfügige Änderung erfährt, kann man annehmen, daß bei erhöhter Aktivität der O^{2-} -Ionen in der Schmelze, gleichzeitig ein praktisch gleicher Abfall des Potentials der Anode und der Vergleichselektrode auftritt. Daraus geht hervor, daß beim Studium von elektrochemischen Prozessen, bei denen sich eine Änderung der Aktivität der O^{2-} -Ionen in der Schmelze zeigt, keine Pt-Elektrode als Vergleichselektrode benützt werden kann.

Aus dem Vergleich der bei beiden experimentellen Varianten gemessenen Werte der Zersetzungspotentialen ist ersichtlich, daß die Unterschiede zwischen den entsprechenden Werten von E_z sich im Bereich der Meßfehler bewegen.

Außer dem Studium der Systeme $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ und $K_3AlF_6-Al_2O_3$ wurden auch Orientierungsmessungen des Zersetzungspotentials von Al_2O_3 in geschmolzenem Lithiumkryolith Li_3AlF_6 durchgeführt, die gemessenen Werte waren jedoch nicht reproduzierbar.

Literatur

1. Abramov G. A., Vefukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgiji aluminija*. Metallurgizdat, Moskau 1953.
2. Belajev A. I., Rapoport M. B., Firsanova L. A., *Elektrometallurgija aluminija*. Metallurgizdat, Moskau 1953.

3. Bajmakov J. K., Vetukov M. M., *Elektroliz rasplavlennych solej*. Metallurgija, Moskau 1966.
4. Grjotheim K., Holm J. L., Krohn C., Matiašovský K., *Svensk. Kem. Tidskr.* **78**, 547 (1966).
5. Delimarskij J. K., Markov B. F., *Elektrochimija rasplavlennych solej*. Metallurgizdat, Moskau 1960.
6. Devoto G., *Gazz. Chim. Ital.* **61**, 305 (1931).
7. Jeny J., Devoto G., *Gazz. Chim. Ital.* **58**, 359 (1929).
8. Drossbach P., *Z. Elektrochem.* **34**, 205 (1928).
9. Drossbach P., *Z. Elektrochem.* **40**, 605 (1934).
10. Drossbach P., *Z. Elektrochem.* **57**, 548 (1953).
11. Antipin L. N., *Ž. Fiz. Chim.* **29**, 1668 (1955).
12. Antipin L. N., *Ž. Fiz. Chim.* **30**, 1767 (1956).
13. Ložkin L. N., Privatmitteilung.
14. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. Zvesti* **14**, 487 (1960).
15. Delimarskij J. K., Kolotij A. A., Griščenko B. F., *Ukr. Chim. Ž.* **27**, 760 (1961).
16. Kolotij A. A., Delimarskij J. K., *Ukr. Chim. Ž.* **28**, 53 (1962).
17. Kolotij A. A., *Ukr. Chim. Ž.* **28**, 188 (1962).
18. Kubík C., Matiašovský K., Malinovský M., Zeman J., *Electrochim. Acta* **9**, 1521 (1964).
19. Grjotheim K., Holm J. L., Krohn C., Thonstad J., in *Selected Topics in High Temperature Chemistry*, S. 151—178 (Herausgeber T. Førland, K. Grjotheim, K. Motzfeldt und S. Urnes). Universitetsforlaget, Oslo 1966.
20. Belajev A. I., *Cvet. Metally*, Nr. 7, 87 (1938).
21. Mašovec V. P., Revazjan A. A., *Trudy 4-go soveščanija po elektrochimii*, S. 334. Izdatel'stvo Mir, Moskau 1959.

Übersetzt von T. Guttmanová