

УДК 537.311+546.32+546.33+546.34

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

VI. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$

Р. С. ЕДОЯН, Г. Г. БАБАЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Определена электропроводность расплавов электролитов, лежащих на тройной системе $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$. Составы расплавов на треугольнике были взяты на разрезах с постоянным весовым отношением $\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Li}_3\text{AlF}_6=7:3$, на изоконцентрате 5% вес. Na_3AlF_6 и изоконцентрах 10 и 17% вес. K_3AlF_6 . Полученные данные показывают, что можно (с точностью примерно 10%) подсчитать значение удельной электропроводности любого состава системы по уравнению:

$$\chi = \chi \cdot a + \chi \cdot b + \chi \cdot c.$$

Электропроводность расплавленного электролита с точки зрения электролиза имеет важное значение, так как от ее значения зависит выход алюминия по току. Как уже было найдено, в бинарных системах $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ [1] удельная электропроводность калиевого криолита ниже, чем натриевого, а изотермы удельной электропроводности двойных расплавов очень резко возрастают при переходе от натриевого криолита к литиевому [2].

Данные по удельной электропроводности тройной системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6\text{—Li}_3\text{AlF}_6$ в литературе отсутствуют. Цель данной работы — показать, как изменяется удельная электропроводность расплавленного электролита в зависимости от содержания калиевого и литиевого криолитов. Составы расплавов на треугольнике были взяты на разрезах с постоянным весовым отношением $\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Li}_3\text{AlF}_6=7:3$ и изоконцентрате — 5% вес. Na_3AlF_6 и изоконцентрах 10 и 17% вес. K_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Электропроводность определялась в платиновом тигле, который служил одним из электродов; вторым электродом служила платиновая проволока, опущенная в расплав. Для придания жесткости крепления платиновые проволоки проходили через фарфоровые трубки, закрепленные винтами в держателе. Наполнение ячейки расплавом производилось следующим образом. Навеска исходных компонентов предварительно расплавлялась в большом платиновом тигле. Во время из-

мерений сосуд оставался неподвижным, и путем опускания и поднятия печи на определенную высоту при помощи подъемного механизма производилось наполнение ячейки расплавом. Такой способ наполнения позволил сохранить постоянство емкости сосуда C и работать в широком интервале температур. Температура измерялась платиноплатинородневой термопарой, спай которой помещался непосредственно в расплаве. Так как электропроводность криолитов почти приближается к электропроводности металлов, то средний электрод закреплялся на таком расстоянии от дна, чтобы иметь максимальное сопротивление в ячейке.

Источником тока служил звуковой генератор (тип ЗГ-10), частота переменного тока, питающего схему моста, составляла 1000 пер/сек. Измерение электропроводности производилось мостом типа МО-47; в качестве нулевого прибора служил осциллограф марки ИНО-3М. Определение постоянной сосуда C производилось по 0,1н раствору хлористого калия. Так как градуирование измерительной ячейки выполнялось при температурах, отличных от температуры измерения, то вводилась поправка на расширение сосуда. Предварительно была измерена удельная электропроводность чистых криолитов (табл. 1); полученные значения хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 1

Электропроводность чистых криолитов натрия, калия, лития и фторизов лития

Соединение	Удельная электропроводность в $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	
	экспериментальное значение	литературные данные
Na_3AlF_6 (1010°)	2,42	2,47 (А. И. Беляев) (1020°) 2,52 (Г. А. Абрамов) (1000°)
K_3AlF_6 (1010°)	3,20	3,00 (К. П. Баташев) (1020°)
Li_3AlF_6 (900°)	4,28	4,30 (В. П. Машовец) (900°)
Li_3AlF_6 (950°)	4,71	4,55 (В. П. Машовец) (950°)
Li_3AlF_6 (1010°)	5,14	4,05 (Г. А. Абрамов) (1000°)
LiF (900°)	5,14	—
LiF (95°0)	5,15	—

Удельная электропроводность расплавов разреза с постоянным весовым отношением $\text{K}_3\text{AlF}_6/\text{Li}_3\text{AlF}_6 = 7:3$ (табл. 2) колеблется в пределах от 2,5 до 3,2 $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$. С увеличением суммарного содержания $\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Li}_3\text{AlF}_6$ эта величина значительно возрастает (изо-

Таблица 2

Удельная электропроводность расплавов разреза $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ 7:3

№ п/п	Состав в вес. %			Состав в мол. %			Удельная электропроводность $ом^{-1} см^{-1}$			
	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	800°	900°	950°	1000°
1	80,0	14,0	6,0	80,65	11,48	7,83	—	—	2,51	2,88
2	70,0	21,0	9,0	70,88	17,41	11,71	—	—	2,67	2,92
3	60,0	28,0	12,0	61,01	23,17	15,80	—	2,60	2,74	2,87
4	50,0	35,0	15,0	51,05	29,06	19,86	2,05	2,70	2,95	—
5	40,0	42,0	18,0	41,00	35,06	23,98	2,15	2,85	3,00	—
6	30,0	49,0	21,0	30,39	41,07	28,03	2,25	2,95	3,12	—
7	20,0	56,0	24,0	20,65	47,14	32,17	2,31	3,12	3,20	—

терма 950°) с 2,5 до 3,2 $ом^{-1} см^{-1}$. Значение удельной электропроводности при повышении температуры также возрастает. Следует отметить, что удельная электропроводность смеси криолитов во всех случаях выше, чем электропроводность чистого натриевого криолита.

Электропроводность расплавов, содержащих 10,0 и 17,0% вес. K_3AlF_6 (табл. 3) изменяется с изменением содержания литиевого криолита, причем с повышением суммарного содержания $K_3AlF_6+Li_3AlF_6$, удельная электропроводность возрастает. Аналогичная картина наблюдается и для расплавов изоконцентратов 5% вес. Na_3AlF_6 (табл. 4). Обобщая результаты измерений удельных электропроводностей расплавов с различным содержанием калиевого и литиевого криолитов, можно отметить, что удельная электропроводность смеси расплавов значительно выше, чем чистого натриевого криолита. Сказывается, по

Таблица 3

Удельная электропроводность расплавов изоконцентратов 10 и 17% вес. K_3AlF_6

№ п/п	Состав в вес. %			Состав в мол. %			Удельная электропроводность в $ом^{-1} см^{-1}$		
	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	860°	900°	950°
1	80,0	10,0	10,0	79,13	8,04	12,81	2,24	2,50	2,68
2	70,0	10,0	20,0	67,28	7,81	24,91	2,30	2,60	2,78
3	60,0	10,0	30,0	56,07	7,59	36,32	2,40	2,65	2,85
4	50,0	10,0	40,0	45,54	7,31	4,15	2,45	2,75	2,90
5	40,0	10,0	50,0	35,41	7,19	57,39	2,55	2,84	3,05
6	30,0	10,0	60,0	25,87	6,01	61,11	2,60	2,87	3,12
7	20,0	17,0	63,0	17,31	11,98	70,70	2,84	3,10	3,27
8	10,0	17,0	73,0	8,43	11,68	79,87	3,09	3,42	3,71
9	5,0	17,0	78,0	4,16	11,53	84,29	3,18	3,62	4,05

Таблица 4

Удельная электропроводность расплавов изоконцентратов 5²/₁₀ вес. Na₃AlF₆

Состав в вес. %			Состав в мол. %			Удельная электропроводность в ом ⁻¹ ·см ⁻¹			
Na ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Li ₃ AlF ₆	Na ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Li ₃ AlF ₆	860°	900°	950°	1000°
5,0	85,0	10,0	5,73	79,39	14,87	—	—	2,92	3,08
5,0	75,0	20,0	5,14	66,37	28,18	—	—	2,95	3,15
5,0	65,0	30,0	5,16	54,67	40,17	2,55	2,92	3,06	—
5,0	55,0	40,0	4,92	44,03	51,04	2,85	3,14	3,46	—
5,0	45,0	50,0	4,70	34,41	60,89	3,10	3,50	3,56	—
5,0	35,0	60,0	4,49	25,60	69,91	3,45	—	3,62	—
5,0	15,0	80,0	4,13	10,09	85,77	3,00	3,60	3,95	—

всей вероятности, более высокая подвижность калиевого и литиевого катионов при постоянном аннине AlF₆³⁻.

Для расплавов, удельная электропроводность которых была измерена при 1000° (табл. 2 и 4), было проверено правило аддитивности (табл. 5).

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные значения удельной электропроводности

Состав в вес. %			Удельная электропроводность при 1000°		
Na ₃ AlF ₆	K ₃ AlF ₆	Li ₃ AlF ₆	экспериментальные данные	расчетные значения	% ошибки
80,0	14,0	6,0	2,88	2,69	6,6
70,0	21,0	9,0	2,92	2,83	3,0
60,0	28,0	12,0	2,87	2,96	3,0
5,0	85,0	10,0	3,08	3,35	8,2
5,0	75,0	20,0	3,15	3,55	11,1

Было использовано уравнение

$$\gamma_{\text{смеси}} = \gamma_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} \cdot a + \gamma_{\text{K}_3\text{AlF}_6} \cdot b + \gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} \cdot c,$$

где a , b и c — концентрации компонентов в вес. % $\gamma_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$, $\gamma_{\text{K}_3\text{AlF}_6}$ и $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ — удельная электропроводность чистых компонентов. Проверка данного уравнения показала, что в пределах ошибки ~10% можно подсчитать удельную электропроводность любого состава системы.

**Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 և Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ԳԵՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ**

VI. $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{Li}_3\text{AlF}_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ
ՀԱՆՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈԼԻՏԱԿԱՆ ՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Թ. Ս. ԵԶՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՈՎՅԱՆ

Ս. մ. վ. ո. վ. ո. լ. մ.

Որոշված է մի շարք հալուցիվների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունները, որոնց կշռային բաղադրությունը համապատասխանում է K_3AlF_6 , Li_3AlF_6 և Na_3AlF_6 համակցության հատվածին, 50% Na_3AlF_6 համաժամանակ բաղադրությունը իդոկոնցենտրատին և 10 և 17% K_3AlF_6 համաժամանակ բաղադրությունը իդոկոնցենտրատին:

Պարզված է, որ մոտավորապես 10% սխալով կարելի է հաշվել ցանկացած հալուցի տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունը համաձայն ադիտիվության կանոնի:

$$\gamma_{\text{հալուցի}} = \gamma_{\text{Na}_3\text{AlF}_6} \cdot a + \gamma_{\text{K}_3\text{AlF}_6} \cdot b + \gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} \cdot c$$

որտեղ a , b և c -ն՝ կոմպոնենտների բաղադրություններն են կշռային %-ներով, իսկ $\gamma_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$, $\gamma_{\text{K}_3\text{AlF}_6}$ և $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ ՝ մաքուր բաղադրիչների տեսակարար էլեկտրահաղորդականությունները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. П. Баташев, Легкие металлы, 10, 48 (1936).
2. В. П. Машовец, В. И. Петров, ЖИХ, 11, 1695—98 (1957).
3. Г. А. Абрамов, М. М. Ветюков, И. П. Гупало, А. А. Костюков, Л. Н. Ложкин. Теоретические основы электрометаллургии алюминия, Металлургиздат, Москва, (1953).