

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ВЫПЛАВКЕ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

В. А. Пазухин (Москва)

Природа криолитоглиноземных расплавов и явления при их электролизе до сих пор не могут считаться вполне выясненными. Над изучением их продолжают работать и у нас и в зарубежных странах. Рассмотрение металлургических процессов с точки зрения строения участвующих в них веществ и характера химических связей между атомами, эти вещества слагающими, помогает выяснить их механизм. В литературе не имеется попыток рассмотреть с этой точки зрения электролитическую выплавку алюминия. Такая попытка сделана в нашем изложении.

ПРИРОДА КРИОЛИТОВЫХ ПЛАВОВ

Природу жидкостей, в том числе солевых расплавов, можно изучать только косвенными, правда, многими способами, в то время как строение

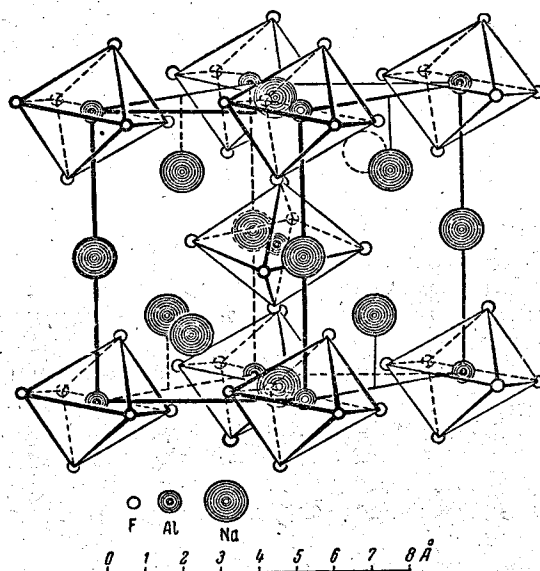


Рис. 1. Строение криолита Na_3AlF_6 .

твердых тел с достаточной точностью устанавливается рентгеноструктурным анализом. Но между телами в этих двух состояниях нет коренного различия¹. Поэтому о природе расплавленных солей можно судить с достаточным основанием по строению их в твердом виде. Структура криолита известна. В этой соли, как во фториде алюминия и в других двойных фторидах его, в основе строения кристаллов оказывается октаэдрический ион — AlF_6^{3-} (рис. 1). Во фториде алюминия каждый из шести атомов фтора одновременно принадлежит двум соседним октаэдрам и вся струк-

тура представляет непрерывное их чередование в трех направлениях пространства (рис. 2).

Белов развил в стройную теорию представление об ионных кристаллах как плотнейшей упаковке больших анионов, в пустотах между которыми распределены катионы². В данном случае это будет плотнейшая укладка ионов фтора, в которой треть октаэдрических пустот занята ионами алюминия. Небольшая поляризуемость ионов фтора обуславливает, даже в сильных полях относительно малых трехвалентных ионов алюминия, отчетливо выраженный ионный характер связи между разноименными атомами.

По современным данным^{3, 4} несколько искаженные октаэдры AlF_6^{3-} образуют в кристаллах криолита моноклинную решетку с объемноцентрированной элементарной ячейкой.

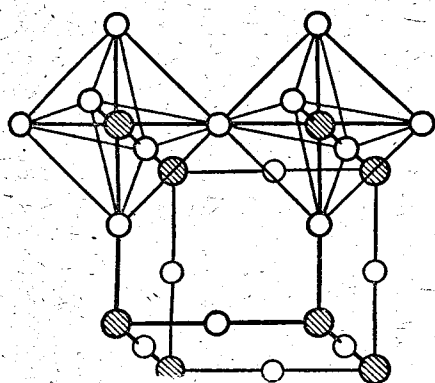


Рис. 2. Строение фторида алюминия (заштрихованными кружками обозначены ионы алюминия)

Среди октаэдров AlF_6^{3-} распределены ионы натрия. Только треть последних окружена шестью ионами фтора, образующими несколько перекошенный октаэдр, а координация остальных $2/3$ ионов натрия лишь приближается к октаэдрической. Более четкое представление о структуре криолита находим у Белова². Входящие в состав криолита ионы имеют следующие радиусы (по Гольдшмидту):

$$\begin{aligned} \text{Al}^{3+} &= 0,57 \text{ \AA}, \quad \text{Na}^{+} = 0,98 \text{ \AA}, \\ \text{F}^{-} &= 1,33 \text{ \AA} \end{aligned}$$

При плотнейшей упаковке шаров с радиусом иона фтора в октаэдрические пустоты вписывается шар с радиусом — $0,414 \cdot 1,33 = 0,56 \text{ \AA}$, т. е. с почти таким же радиусом, как у иона алюминия, но в $1 \frac{3}{4}$ раза меньше, чем у иона натрия. Поэтому в NaF ионы натрия расталкивают плотнейшую упаковку ионов фтора и все же оказываются в шестикратной октаэдрической координации. В криолите, вследствие наличия ионов алюминия, почти возможна наиболее плотная упаковка ионов фтора. Это достигается путем перемещения $2/3$ ионов натрия из пустот октаэдров на место ионов фтора. Эти ионы натрия оказываются тогда в координации с двенадцатью ионами фтора, в середине кубооктаэдров из этих ионов, чередующихся с теми октаэдрами, половина которых имеет меньшие размеры и вмещает ионы алюминия; другая половина имеет большие размеры и занята остальными ионами натрия. Соответственно, среднее расстояние между ионами фтора и алюминия составляет $\sim 1,8 \text{ \AA}$, а фтора и натрия $\sim 2,4 \text{ \AA}$, или в 1,3 раза больше. Это обстоятельство усугубляется тем, что ионы натрия в 1,36 раза меньше ионов фтора, и поэтому кубооктаэдры из них вокруг ионов натрия также несколько искажены, что приближает к ним одни ионы фтора и удаляет другие. Таким образом, координация ионов натрия в несколько перекошенных кубооктаэдрах приближается к шестикратной, как отмечается и в справочниках⁴. Искажения формы октаэдров и неодинаковый их размер уменьшают симметрию кристалла до моноклинической, т. е. проявляется компромисс между геометрическими возможностями уложить в должном соотношении ионы разных размеров и стремлением к наибольшему сближению ионов с разными зарядами. При нагревании частоты и размах колебаний ионов в кристаллах возрастают и несколько изменяются расстояния между всеми ионами, что уменьшает препятствия к более симметричному расположению их. Этим объясняется переход криолита при 565° в кубическую модификацию.

Очевидно, в этой модификации искажения сглажены, расстояния между разнородными ионами выравнивались и структура более походит на правильную, плотнейшую укладку шаров с радиусом ионов фтора. В этом виде криолит похож, повидимому, на двойной фторид $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, кубический при обычной температуре (рис. 3). Изучена также структура тетрагонального хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (рис. 4), представляющая большой интерес. По справочнику⁴ в хиолите чередующиеся слои октаэдров AlF_6^{3-} с общими, как во фториде алюминия, анионами по углам, связаны взаимно преимущественно ионами натрия, но в небольшом числе также и ионами алюминия, размещенными статистически равномерно. В самих слоях четверть октаэдров отсутствует и замещена ионами натрия, что обеспечивает должное стехиометрическое отношение. Вероятно, в хиолите также часть

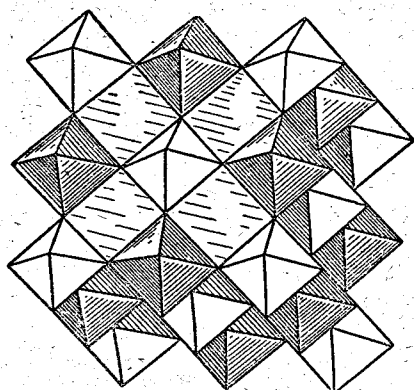


Рис. 3. Строение $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ по Белову

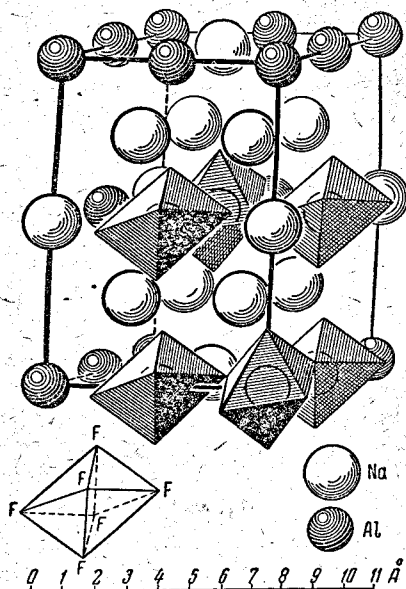


Рис. 4. Строение хиолита $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$

ионов натрия окружена двенадцатью ионами фтора. Многогранники анионов вокруг катионов и здесь несколько искажены, а расстояния между ионами, в среднем, примерно такие же, как в криолите. В системе $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ не обнаружено соединений с большим содержанием NaF , чем в криолите. Повидимому, не подтверждается существование соединения и с меньшим содержанием NaF , чем в хиолите NaAlF_4 , на что указывал Ардуан (рис. 5)³³.

Плавление ионных кристаллов, делая систему подвижной, способствует равномерному распределению в объеме разнородных ионов, так как геометрические ограничения при этом смягчаются еще в большей степени, чем при аллотропических превращениях. В криолите правильное расположение ионов достигается уже при 565° . Поэтому при расплавлении структура соли, т. е. ближний порядок взаимного расположения ионов, остается почти таким же, как в кристаллах. В этом смысле криолит как химическое соединение, отвечающее формуле Na_3AlF_6 , сохраняется при плавлении и это выражается максимумом на диаграмме состояния соответствующей системы. При плавлении хиолита нельзя ожидать в расплаве слоистого расположения октаэдров AlF_6^{3-} и, соответственно, преимущественно послойного расположения ионов натрия между ними. Оно будет статистически равномерным, поскольку геометрические ограничения, обуславливающие слоистое расположение, при плавлении отпали. В этом смысле структура при плавлении не сохраняется. На диаграмме состояния такое соединение выражается скрытым максимумом и обозначается как плавящееся с разложением. Соединения с меньшей

молярной долей ионов натрия, чем в хиолите, и большей, чем в криолите, были бы еще менее симметричны и потому неустойчивы. Расплавы с содержанием NaF, отличающимся от содержания NaF в криолите, однородны, так как структура жидкости более податлива, в ней нет жестких ограничений, которые приводят плавы при кристаллизации к распаду на смесь кристаллов двух родов, если они не отвечают по составу одной из указанных двойных солей. Плавы эти мы вправе рассматривать как системы со статистически равномерным распределением катионов обоих видов между

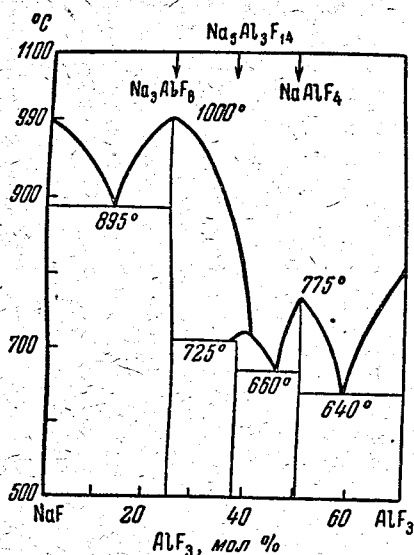


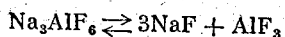
Рис. 5. Диаграмма плавкости системы NaF — AlF₃ по П. П. Федотьеву и В. П. Ильинскому³³ (дополнена Ардуаном).

иона алюминия. В расплавах смесей этих двух фторидов в окружении ионов фтора вряд ли можно ожидать больше одного иона алюминия и до пяти ионов натрия, соответственно молярной доле их в расплаве.

Во всей массе ионного кристалла закономерно чередуются анионы и катионы и потому его можно рассматривать как огромную молекулу. Известны кристаллы такого рода весом в десятки тонн. Расплав любой интересующей нас системы в тигле или же в печи в целом также представляет собой непрерывное, статистически равномерное и в ближнем порядке закономерное чередование разнородных ионов. Поэтому с тем же основанием можно уподобить всю его массу гигантской молекуле.

СВОЙСТВА КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ И ИОННАЯ ПРИРОДА ИХ

Сопоставление свойств системы NaF — AlF₃ показывает (рис. 6), что криолиту отвечает наибольшая температура плавления, а также примерно наибольшая плотность плазов при 1000° и перегиб на кривой их молярных объемов; его же составу отвечают у расплавов наибольшая вязкость, наибольший краевой угол смачивания на графите и наибольшая эквивалентная электропроводность. В этом усматривают доказательство наличия в них молекул Na₃AlF₆, число которых возрастает с приближением состава плазов к криолиту. Смещение максимума на кривых плотности влево от криолита, незначительное при 1000° и более заметное при 1100°, трактуют как доказательство термической диссоциации молекул криолита на простые молекулы:



анионами фтора. При этом вокруг ионов алюминия оказываются местные уплотнения ионов фтора; их можно рассматривать как комплексные ионы AlF₆³⁻. Поскольку вся структура недостаточно прочна и несравненно более динамична, чем в твердом виде, устойчивость таких образований невелика. В этом отношении они качественно не отличаются от октаэдрических групп с ионами натрия в середине — NaF₆⁵⁻, имеющих несколько большие размеры и менее прочных. Сохранение в расплаве многих ионов натрия в окружении двенадцати ионов фтора или групп NaF₁₂¹¹⁻ маловероятно. Поскольку силовое поле вокруг катиона Na⁺ слишком слабое, а жидкость подвижна, эти группы легко перестраиваются в более простые — NaF₆⁵⁻. Наконец, ионы фтора также оказываются в окружении положительных ионов. В кристаллах NaF ближайшими соседями их являются шесть ионов натрия, а в AlF₃ — два

Предполагаемую термическую диссоциацию криолита в этой системе Ветюков⁷ оценивал, сопоставляя фактические молярные объемы и объемы, которые расплав имел бы при полной диссоциации и при отсутствии диссоциации криолита, в предположении их аддитивности. Для 1000° диссоциация им определена в 14%, а для 1100° — в 20%.

Сходным путем оценивали термическую диссоциацию криолита в расплавах Пирсон и Веддингтон⁸. Они вычислили удельные веса расплавов также по правилу аддитивности, приняв, что при 1000° 20% молекул криолита термически диссоциированы на простые фториды, а при 1000° — 30% . У них получились кривые, которые хорошо совпадают с кривыми Лундиной (рис. 7). Сходные предпосылки дали, как видно, довольно близкие результаты оценки диссоциации. Но это вовсе не повышает доверия к ним. В обоих случаях совершенно произвольное допущение существования в расплавах отдельных молекул криолита и простых фторидов пытаются обосновать, не менее произвольно принимая аддитивность удельных весов или молярных объемов фторидов в расплавах.

Допустим, что жидкий криолит диссоциирует и в нем появляются молекулы — NaF или AlF_3 . Если эти группы неполярны, то они не могут удерживаться в ионной системе в сколько-нибудь заметных количествах и должны выделиться в отдельную фазу, так же как керосин, состоящий из неполярных молекул, практически не растворим в системе полярных молекул воды. Если же эти молекулы полярны, а они именно и должны быть таковыми на основании всего того, что известно

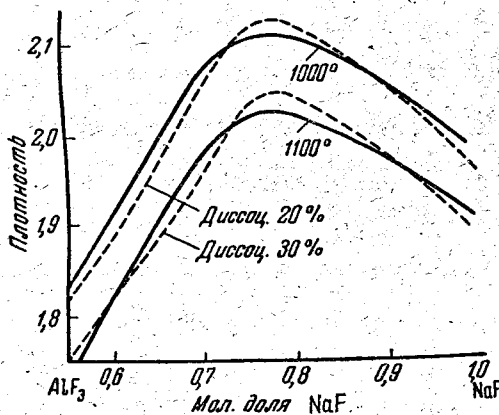


Рис. 7. Зависимость плотности расплавов в системе $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ от состава (сплошные линии — экспериментальные данные Лундиной⁶; пунктирные линии — расчетные данные Пирсона⁸)

В самом деле, во фтористом натрии большие ионы последнего, не вмещающиеся в октаэдрических пустотах укладки ионов фтора, разрыхляют ее.

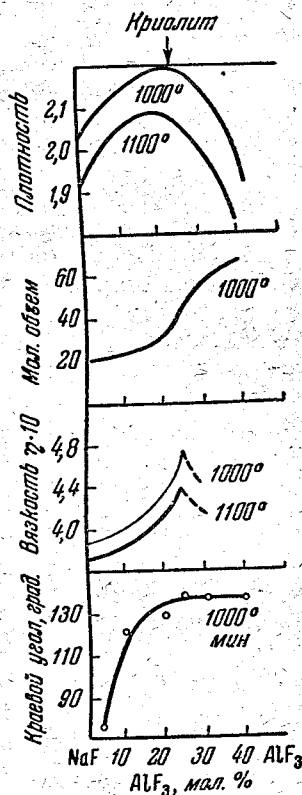
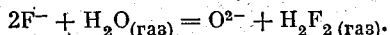


Рис. 6. Свойства системы $\text{NaF} - \text{AlF}_3$

о природе ионной связи, то они не могут возникать в расплаве изолированно от всех других ионов или, допустим, таких же полярных молекул при связях ненаправленных. При плавлении кристаллов ионного строения весь расплав представляет непрерывную систему чередующихся анионов и катионов, в которой, конечно, возможны местные флюктуации состава, но в которой ионы статистически расположены равномерно. Эти же флюктуации представляют собой, очевидно, не молекулы, а комплексы ионы, отвечающие существующим в системе координациям простых ионов. И нет никакой нужды в таких невероятных допущениях, чтобы объяснить наблюдаемые изменения свойств расплавов с составом.

Во фтористом алюминии укладка ионов фтора более плотная, что повышает удельный вес, но в этой кладке только $\frac{1}{3}$ пустот вмещает ионы алюминия с массой лишь на 17,5% большей, чем у ионов натрия, так что в итоге плотность такой соли меньше. В криолите по шесть октаэдров AlF_6^{3-} связаны ионами натрия, причем даже теми ионами, которые размещены в кубооктаэдрах, так как половина двенадцати вершин каждого из последних представляет собой центры ионов фтора, входящих в октаэдры с ионами натрия в середине. При этом, как показывает опыт, почти достигается (при 1000°) наибольшая возможная плотность плава. Небольшое увеличение молярной доли NaF или, лучше, соответствующих ионов, делает укладку несколько плотнее, так как увеличение отношения числа катионов к числу ионов фтора оказывает пока еще более сильное влияние, чем разрыхление кладки от ионов натрия. При 1100° , при несколько больших расстояниях, это происходит при большей молярной доле NaF . Однако дальнейшее добавление NaF снижает плотность плава, так как разрыхление кладки уже оказывается доминирующим фактором. С другой стороны, добавление к криолиту фтористого алюминия, увеличивая среднюю плотность укладки анионов, снижает плотность системы, так как все меньше становится отношение между количествами анионов и катионов. Этими же простыми соображениями объясняется повышение вязкости плавов при приближении их состава к криолиту. В них все больше возникает местных уплотнений укладки ионов фтора вокруг ионов алюминия, что не может не отражаться на текучести. Подобно этому коллоидальные частицы повышают вязкость воды.

В поверхностном слое правильность координации между катионами и анионами, существующая в ближнем порядке в толще расплава, нарушена. От таких неполных октаэдров тем легче отрываются группы AlF_3 , чем больше в расплаве молярная доля ионов, вносимых со фтористым алюминием. Следовательно, и это свойство расплавов находит простое объяснение и не требует допущения существования в них молекул AlF_3 . При соприкосновении молекул воды (влаги воздуха) с поверхностью расплава происходит реакция:



Таким путем расплавы обедняются ионами фтора и обогащаются ионами кислорода. Ионы кислорода вносит в расплав также и растворяющийся глинозем.

КРИОЛИТОГЛИНОЗЕМНЫЕ РАСПЛАВЫ

Как изменяется структура расплавов рассмотренной системы при растворении в них глинозема? В кристаллах Al_2O_3 содержатся связи ионного типа, хотя ионы кислорода несколько поляризованы. Арндт и Каласс⁹ показали, что по мере прибавления к криолиту глинозема электропроводность расплава понижается. Линейная экстраполяция приводит к заключению, что чистый глинозем в расплаве при $960\text{--}1040^\circ$ вовсе не проводил бы тока (рис. 8). Но допущение линейного изменения проводимости за пределами 10—15% глинозема при возрастании его содержания до 100% имеет явно произвольный характер. Отсюда все же утвердилось мнение, что глинозем в расплавах практически недиссоциирован и подобен воде в растворах солей¹⁰. Этот взгляд оспаривали наши ученые, например Машовед¹¹.

Лучшим доказательством ионной природы глинозема является возможность его электролиза в расплавленном состоянии, чем пользовался еще Эру для выплавки сплава меди и алюминия в 1887—1889 гг. и что практикуется в настоящее время для очистки глинозема от примесей при производстве высокосортных абразивов¹². Поэтому нет никаких оснований предполагать, что глинозем, растворяясь в криолите, распадается на нейтральные молекулы; их не существует в кристаллах. Их нет, видимо, даже

в парах глинозема, так как известно, что все тугоплавкие окислы испаряют с поверхности не молекулы, а ионы, почему состав возгонов точно не стечает составу окислов.

Растворение следует понимать, как статистически равномерное распределение в одном веществе структурных составляющих другого вещества. При этом не исключается возможность изменения этих составляющих обоих веществ, если это приводит к уменьшению свободной энергии. По современным представлениям растворение твердых тел сводится к последовательному распадению их кристаллов с поверхности на мельчайшие осколки — блоки, которые затем уже растворяются окончательно до ионов, если раствор не слишком близок к насыщению. Поэтому возможно допустить вначале распределение в плаве фрагментов — ионов типа $Al_nO_m^{p-}$, которые, в конце концов, должны распасться на простые ионы Al^{3+} и O^{2-} , равномерно распределенные в жидкости. Прочность кристаллов глинозема, выражающаяся в его тугоплавкости и твердости, дает основание, впрочем, предполагать, что растворение их вероятнее путем последовательного вытеснения в поверхностных слоях Al_2O_3 ионов кислорода и алюминия, распределяющихся в плаве, ионами натрия и фтора. Так или иначе, в результате растворения каждый ион алюминия должен оказаться в окружении ионов отрицательных, а эти последние в окружении ионов положительных. Каково будет их окружение? При температуре около 1011° криолит растворяет до 17 вес. % глинозема (рис. 9). В ваннах в электролите его обычно бывает 8—10%,

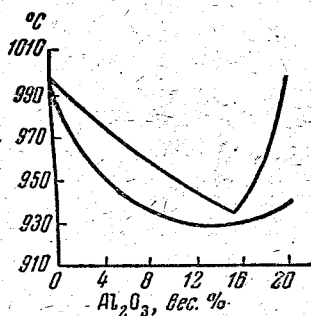


Рис. 9. Диаграмма плавкости системы $Na_3AlF_6—Al_2O_3$ по П. П. Федотьеву и В. П. Ильинскому

что отвечает меньшей температуре плавления и обеспечивает быстрое растворение добавляемого глинозема. Содержание 10 вес. % глинозема отвечают 18,6 мол. % или, округленно, 20 молей Al_2O_3 на 80 молей криолита. Ионный состав на 100 молей расплава при этом таков (мол.)

Na^+ — 240	F^- — 480
Al^{3+} — 120	O^{2-} — 60
Катионов — 360	Анионов — 540

Радиусы ионов F^- —1,33 Å и O^{2-} —1,32 Å близки по величине. Поэтому, распределяясь равномерно в расплаве, ионы кислорода окажутся звеньями в укладке ионов фтора, приближающейся к плотнейшей, и весьма мало будут искажать ее в местах внедрения. В такой укладке ионы кислорода будут занимать всего 11,1% мест. На 540 отрицательных ионов в их кладке имеется столько же октаэдрических пустот, в которых распределены статистически равномерно 360 положительных ионов, из которых $2/3$ — ионы натрия и $1/3$ — ионы алюминия. Таким образом, в структуре расплава заняты 66,7% октаэдрических пустот, а 33,3% оказываются

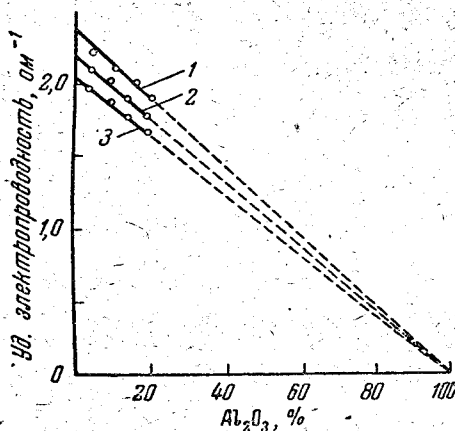
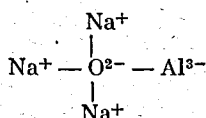


Рис. 8. Удельная электропроводность криолитоглиноземных расплавов по Арндту и Калассу: 1 — при 1040° ; 2 — при 1000° ; 3 — при 960°

порожними, что обуславливается значительно большей долей трехвалентных ионов алюминия, чем в криолите, где их всего $\frac{1}{4}$. Ионы алюминия трехвалентны, а поэтому можно ожидать преимущественного присутствия в их окружении двухвалентных ионов кислорода. Но на 120 ионов алюминия, которые имеют одинаковые шансы на связь с ионами кислорода, последних оказывается 60 или в среднем по $\frac{1}{2}$ иона. Отсюда вытекает, что в лучшем случае в окружении иона алюминия окажется только один ион кислорода и пять ионов фтора. Ион кислорода в глиноземе находится в окружении четырех ионов алюминия. В криолите, как указывалось, ионы фтора находятся в окружении одного иона алюминия и нескольких ионов натрия. Поэтому вероятно, что такова же будет координация и ионов кислорода в криолитоглиноземном расплаве. Это означает, что в нем будут преобладать группировки:



Группировки с большим числом ионов алюминия в координации с ионами кислорода мало вероятны, так как они представляли бы нарушение равномерности распределения этих ионов, а также и ионов натрия в расплаве. Это подтверждается также рассмотрением свойств расплавов с большими добавками глинозема. Федотьев и Ильинский показали¹³, что в криолите лишь с трудом удается растворить 20,7 вес. % или 35 мол. % Al_2O_3 при температуре несколько выше 1000° . В таком расплаве на 100 молей приходится молей:

$\text{Na}^+ - 195$	$\text{F}^- - 390$
$\text{Al}^{3+} - 135$	$\text{O}^{2-} - 105$
Катионов — 330	Анионов — 495

или на один ион алюминия в среднем приходится 0,78 ионов кислорода. Приходится допустить, что в окружении алюминия и в этом предельном случае оказывается всего по одному иону кислорода. Другими словами, при 1000° в расплаве не удастся в окружение ионов алюминия ввести больше одного иона кислорода; избыток их, введенный в составе кристаллов глинозема, не распределяется в расплаве. Перегрев приводит к все большему улетучиванию фторида алюминия, т. е. к изменению состава расплава. В криолитовых расплавах с присадкой NaF удается растворить больше глинозема. Так, в эвтектике $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ удавалось растворять 37,5 вес. % глинозема, но характерно, что по мере прибавления глинозема расплавы все больше склонны к переохлаждению, а при 37,5% застывают в стекло, так что температуру кристаллизации их определить не удастся. Это можно объяснить следующими соображениями. Эвтектика в пересчете на простые фториды содержит 86,2 мол. % (76 вес. %) NaF и 13,8 мол. % (24 вес. %) AlF_3 . При добавке 37,5 вес. % глинозема состав расплава в пересчете на исходные компоненты таков:

Компоненты	NaF	AlF_3	Al_2O_3
Вес. %	47,5	15,0	37,5
Мол. %	67,0	11,0	22,0

Соотношение ионов в нём:

$\text{Na}^+ - 67$	$\text{F}^- - 100$
$\text{Al}^{3+} - 55$	$\text{O}^{2-} - 66$
Катионов — 132	Анионов — 166

Следовательно, на 166 пустот кладки ионов фтора и кислорода — 79,5% заполнены катионами. На 1 ион алюминия приходится 1,2 иона кислорода, т. е. из 55 ионов его 11 имеют в окружении по 2 иона кислорода. Это

оказывается возможным только потому, что обилие ионов натрия препятствует объединению октаэдров в расплаве с ионами алюминия внутри, приводящему к возникновению в координационных группах последовательности ионов вида: $Al^{3+}—O^{2-}—Al^{3+}—O^{2-}$. Вероятность этого возрастает с увеличением доли ионов кислорода в расплаве и уменьшением доли ионов натрия. Возникновение таких связей, характерных для структуры глинозема, приводит к возникновению в расплаве зародышей его кристаллов и к выделению их из расплава. Если расплав в пересчете на фториды содержит больше AlF_3 , чем в криолите, т. е. если в нем мала доля ионов натрия, то в нем легко зарождаются при растворении глинозема алюминиокислородные звенья решетки глинозема, а поэтому Al_2O_3 легко выкристаллизовывается из таких расплавов. Другими словами, чем расплав богаче группами AlF_6^{3-} , тем меньше может он растворить глинозема. Наоборот, в расплавах с большей долей ионов натрия может раствориться глинозем больше, поскольку менее вероятно образование указанных звеньев. Однако это справедливо только до известного предела. В плавленном фториде натрия, даже при перегреве, глинозем не растворяется по той простой причине, что в расплаве нет готовых алюминиофторных октаэдров, между которыми и поверхностью кристаллов глинозема легко происходит обмен анионов, приводящий и ионы алюминия в кристалле к окружению ионами фтора и отрыву их с поверхности. Связь же ионов кислорода с ионами натрия не столь прочна и поэтому с натриевофторными октаэдрами кристаллы глинозема практически не обмениваются анионами и потому не разрушаются. Как видно, установленная впервые в классической работе Федотьева и Ильинского¹³ и многократно подтвержденная зависимость растворимости глинозема от состава расплава или, как говорят, от криолитового отношения находит простое объяснение.

Если предельная растворимость глинозема в криолите определяется невозможностью при небольшой относительно доле ионов натрия заместить в группах AlF_6^{3-} более одного иона фтора кислородом, то это же обстоятельство должно ограничивать растворимость в криолите иных окислов. Это подтверждает табл. 1, исходные данные для которой заимствованы у Беляева¹⁴.

ТАБЛИЦА 1

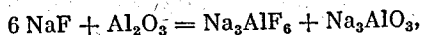
Окисел	Молярный вес	При 1000° в криолите вес. %		$Al^{3+} : O^{2-}$ в расплаве
		окисла	кислорода	
BeO	25,10	9,0	5,7	0,82
MgO	40,36	11,7	4,3	0,64
CaO	56,13	13,4	3,8	0,57
BaO	153,43	35,8	3,7	0,76

Диаграмма состояния псевдобинарной системы криолит — глинозем (рис. 9) показывает, что при содержании Al_2O_3 , меньшем чем эвтектическое (15,5 вес. % или 27,5 мол. % Al_2O_3), выкристаллизовывается в первую очередь криолит, а при большем — глинозем. Лундина нашла, что оба эти вещества выделяются в чистом виде. Федотьев и Ильинский¹³, наоборот, утверждает, что выпадают твердые растворы. Последнее вероятнее, поскольку во многих структурах близкие по величине ионы фтора и кислорода могут отчасти взаимно замещаться, несмотря на разные валентности, при соответствующем, конечно, изменении доли катионов.

Почему же не кристаллизуется богатая NaF эвтектика при насыщении ее расплава глиноземом? В этом расплаве первым должен был бы выделяться глинозем. Но вероятность зарождения его кристаллов весьма мала вследствие рассеяния в структуре звеньев — $Al^{3+}—O^{2-}$, изоли-

рованных другими ионами. Это обуславливает склонность расплава к переохлаждению, с быстрым возрастанием вязкости, когда кристаллизация уже невозможна. Кристаллизация фторидов также затруднена в связи с тем, что в октаэдрах имеется по одному или по два иона кислорода, которые, пока не образуются кристаллы корунда, не могут быть выведены из расплава.

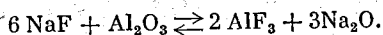
При охлаждении расплавов с глиноземом, содержащих в пересчете на соли избыток фторида натрия против криолита, получают массы тем более твердые и мелкокристаллические (вплоть до фарфоровидных), чем этот избыток больше и чем больше количество глинозема. Соответственно вода извлекает из них все большие количества щелочи. Федотьев и Ильинский правильно приписывали это свойство образованию щелочного алюмината соответственно формуле:



хотя лучше было бы алюминату приписать формулу — NaAlO_2 , так как большего количества щелочи при высоких температурах глинозем не удерживает.

Однако из этого вовсе не вытекает существование в таких плавах молекул алюмината, как это обычно принимается¹¹ или же, как думают иные, существование в них молекул окиси натрия¹². В расплавах ионы кислорода неизбежно оказываются координированными с ионами алюминия и натрия. При кристаллизации из них глинозема включение в его структуру ионов натрия вполне естественно и тем более вероятно, чем больше их молярная доля и, следовательно, активность в расплаве; другими словами, чем больше в расплаве криолитовое отношение и чем больше к нему добавлено глинозема, тем вероятнее выделение алюмината при кристаллизации расплавов. При криолитовом отношении, равном трем или меньшему числу, этого не происходит, и застывшие соли не дают с водой щелочных растворов.

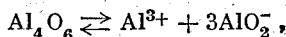
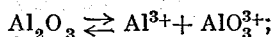
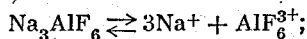
В последние годы криолитоглиноземные расплавы часто рассматриваются в качестве взаимной четырехкомпонентной системы^{7,12}.



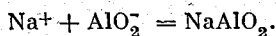
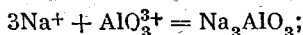
Конечно, такие расплавы можно приготовить, нагревая в разных отношениях составные части, но в перегретой жидкости их уже невозможно различить порознь ни в виде фрагментов кристаллов исходных веществ, ни в виде молекул, соответствующих их формулам. Таких молекул в конденсированных фазах ионного, строения вообще не существует, а формулы выражают только пропорции атомов, из которых эти соединения построены. К сожалению, последнее часто упускается из виду. По формулам также мало можно судить о строении конденсированных фаз, как об архитектуре здания и о расположении в нем помещений — по ведомости затраченных на его сооружение материалов. Криолитоглиноземные расплавы представляют собой однородные, упорядоченные в ближнем порядке системы из ионов Na^+ , Al^{3+} , F^- , O^{2-} . Поскольку имеются катионы и анионы разной валентности, относительно более устойчивы в расплавах координационные группировки AlF_6^{3-} , а в присутствии кислорода — группировки $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$, которые можно признать единственно вероятными в них комплексными ионами. Ионы AlO_2^- , AlO_3^{3-} , о которых писал Федотьев¹³, когда кристаллохимия была еще в зачатке, представляли бы резкие флуктуации распределения ионов кислорода в расплавах, что невероятно при небольшом среднем содержании их в применяемых на практике электролитах. Если бы такие образования возникли в сколько-нибудь значительном числе, то они неизбежно повели бы к образованию зародышей, а затем и к кристаллизации глинозема.

ВОЗМОЖНОСТЬ ВЫТЕСНЕНИЯ ИЗ КРИОЛИТОГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВОВ
НАТРИЯ АЛЮМИНИЕМ И АЛЮМИНИЯ НАТРИЕМ

До сих пор нет единого мнения по основному вопросу выплавки алюминия электролизом, именно о том, какие ионы движутся к электродам и разряжаются на них в первую очередь. У нас, в Советском Союзе, общепризнаны взгляды на этот счет Федотьева¹⁵. Они хорошо известны и за рубежом, но не все там их разделяют. Многочисленные последующие работы советских ученых дали большой безупречный экспериментальный материал по свойствам криолитоглиноземных расплавов и явлениям, наблюдаемым при электролизе их; он продолжает быстро накапливаться. Однако в трактовке этих данных и у нас, и за границей всегда исходят^{11, 12, 14, 16} из идей о существовании в этих расплавах молекул химических соединений (Na_3AlF_6 , Na_3AlO_3 или NaAlO_2 , Al_2O_3 или Al_4O_6 и др.); об их частичной термической диссоциации^{6, 7, 8} на молекулы более простые (NaF , AlF_3 , Na_2O), с подвижными равновесиями между ними^{7, 17}, об электролитической диссоциации на ионы молекул^{10, 14, 15}, например:

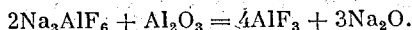


или об ассоциации ионов в молекулы^{11, 15}:



В литературе часто проводятся аналогии между явлениями при электролизе расплавов этого рода и водных растворов солей⁵. Полярным молекулам воды в этих представлениях отвечают слабо диссоциированные молекулы Al_2O_3 или Al_4O_6 , а ионам SO_4^{2-} отвечают ионы AlF_6^{3-} и AlO_2^- или AlO_3^{3-} . Из этих представлений и установленных фактов и возникли многие теории электролитической выплавки алюминия¹¹.

В нормальном электролите на катоде выделяется почти чистый алюминий, а на угольном аноде образуется смесь газов, CO_2 и CO , очевидно в результате взаимодействия выделяющегося кислорода с углем. Начальная стадия процесса — растворение глинозема в электролите, конечная — выделение алюминия и кислорода на электродах. Термодинамически процесс сводится к разложению глинозема с затратой соответствующего количества энергии. Гадо утверждает, однако,¹² что разлагается не добавляемый глинозем, а окись натрия, образующаяся при растворении его в криолите, как соединение, менее прочное, чем глинозем:



Выделяющийся натрий успевает вытеснить при этом из расплава некоторое количество алюминия, так как сам он одновременно частью растворяется в расплаве, заносится с ним к аноду и окисляется CO_2 , всплывающей в виде пузырьков на поверхность электролита:

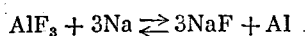


Этим Гадо объясняет наличие в анодных газах окиси углерода. Это обстоятельство Пирсон и Веддингтон⁸ также приписывают наличию тумана металлов, преимущественно натрия, в расплавах.

В ванне с электролитом «туманным», т. е. с повышенным содержанием натрия, в газах было 63% CO и 37% CO_2 . После включения тока, вслед за перерывом электролиза, когда перемешивания расплава не было и приток растворенного натрия к аноду был замедлен, в газах вначале было только 35% CO и 65% CO_2 .

В связи с этим поучительны следующие опыты⁸: в жидкий криолит в тигле была погружена ложечка со свинцом. Через час в свинце оказалось 0,007% натрия, а через три часа — 0,006%, т. е. свинец почти не вытесняет натрия из криолита. В таком же опыте, только с алюминием, на дне тигля в свинце оказалось через час 0,075% натрия, а через три часа — 0,49%. Как видно, в этом случае в электролите есть натрий, который растворяется в свинце, т. е. алюминий несколько вытесняет натрий из криолита. Известно, что алюминий вытесняет натрий также из

фторида натрия, чем пользуются для улучшения строения отливок из силумина. Константа равновесия при 1000° для реакции

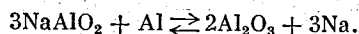


равна $2,8 \cdot 10^{11}$.

Несравненно обстоятельнее эти явления изучил Ложкин¹⁷. Он определил потери алюминия в расплавах с разным криолитовым отношением (рис. 10). Добавление глинозема к расплавам, по Ложкину, существенно уменьшает потери алюминия. Например, при криолитовом отношении 5,6 они оказались примерно при 1000° за час на 100 г расплава следующими:

Глинозема, мол. %	—	15	27	34	36
Потери, г	1,78	1,16	0,58	0,37	0,43

Некоторое возрастание потерь за пределами 34% глинозема, наблюдавшееся и при больших криолитовых отношениях, Ложкин объясняет появлением в расплаве алюмината:



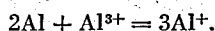
Такое объяснение неудовлетворительно, даже с точки зрения автора, так как предполагаемые им молекулы алюмината должны возникать в расплавах и с меньшими добавками глинозема, обуславливая возрастание, а не уменьшение потерь по мере увеличения добавок. Попытаемся разяснить эти явления с развитой нами точки зрения на природу расплавов. Стандартные теплоты образования интересующих нас соединений в кристаллах представлены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

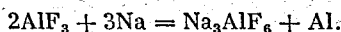
Стандартные теплоты образования некоторых хлоридов и фторидов

Соль	Исходные вещества	Теплота образования в кал/моль	Соль	Исходные вещества	Теплота образования в кал/моль
NaCl	Na, Cl	98 330	NaAlCl ₄	Na, Cl, Al	270 500
AlCl ₃	Al, Cl	166 800	NaAlCl ₄	NaCl, AlCl ₃	—5 500
Na ₃ AlCl ₆	Na, Cl, Al	474 400	NaF	Na, F	135 940
Na ₃ AlCl ₆	NaCl, AlCl ₃	—8 500	AlF ₃	Al, F	329 000
Na ₃ Al ₂ Cl ₉	Na, Cl, Al	642 400	Na ₃ AlF ₆	Na, F, Al	758 470
Na ₃ Al ₂ Cl ₉	NaCl, AlCl ₃	—13 700	Na ₃ ClF ₆	NaF, AlF ₃	121 620

Для фторидов пока нет зависимости их термодинамических потенциалов от температуры, а для хлоридов они лишь недавно опубликованы¹⁸ в сводном виде (рис. 11). Как видно, соответственно меньшей теплоте образования — на 1 моль хлора 55 600 ккал — хлорид алюминия менее устойчив, чем хлорид натрия, и это хорошо объясняет возможность выплавлять алюминий из расплава их обоих путем добавления натрия. В эвтектическом расплаве хлоридов натрия и калия с добавкой 5 мол. % хлористого алюминия при 1000°, Ложкину¹⁷ удалось растворить за час 137 мг алюминия в 100 г расплава. Такой результат вполне понятен. Алюминий не вытесняет натрия из хлоридов, а так как в этом расплаве было мало ионов алюминия, то и металла могло лишь мало раствориться по реакции:



Известен старый сходный способ выплавки алюминия из фторида при помощи натрия, но при этом не удается полностью вытеснить алюминий из расплава, как в хлоридном способе: реакция прекращается, когда расплав приблизится по составу к криолиту:



Правда, у Ложкина потери алюминия при нагревании были несколько больше в криолите, чем в расплаве с меньшим криолитовым отношением. Но это объясняется, очевидно, испарением AlF_3 из расплавов во время опытов и поэтому фактический состав расплавов в опытах смещался к большим криолитовым отношениям. Этим, видимо, объясняется и медленное вытеснение алюминия натрия из криолита в опытах со свинцом⁸. Причина того, что плавленный криолит оказывается устойчивым и натрий из него не вытесняет алюминия, а последний не вытесняет натрия, очевидно, состоит в большой убыли свободной энергии при его образовании из солей, о чем мы можем пока лишь приблизительно судить по стандартной теплоте такой реакции ($\Delta H = -121,6$ ккал).

Для кристаллов двойных хлоридов алюминия и натрия теплота образования из солей даже, как видно, отрицательна. Другими словами, эти двойные соли не устойчивы в твердом виде. Причина резкого различия фторидов и хлоридов в том, что ионы фтора поляризуются весьма слабо, даже в сильном поле ионов алюминия, а ионы хлора в нем весьма поляризованы. В двойной соли ионы хлора оказываются в полях ионов алюминия и натрия с резко различной поляризующей силой, что ослабляет прочность структуры. Поэтому эти соли легкоплавки в противоположность криолиту. Очевидно, теплота растворения и убыль свободной энергии расплава при внесении в жидкий фторид натрия фторида алюминия весьма велики и достигают, по видимому, максимума при составе криолита. Для соответствующих хлоридов они малы при любых соотношениях. Весьма важно было бы эти величины определить опытом. В криолите, как уже отмечалось, получается наиболее выгодное расположение ионов фтора вокруг ионов алюминия в законченных октаэдрах, связанных посред-

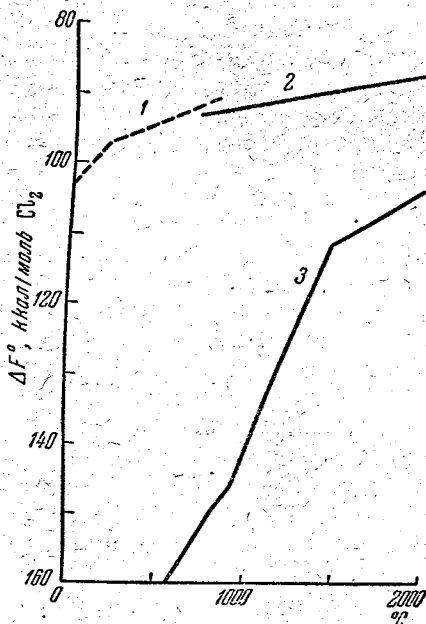


Рис. 11. Изменение свободной энергии при образовании AlCl_3 и NaCl из элементов¹⁸: 1 — $\frac{2}{3}\text{Al} + \text{Cl}_2 = \frac{1}{3}\text{Al}_2\text{Cl}_6$; 2 — $\frac{2}{3}\text{Al} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{AlCl}_3$; 3 — $2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$.

ством ионов натрия. Прочность такой структуры не ослабляется взаимным отталкиванием ионов фтора, как в кристаллах AlF_3 . В криолите, как мы видели, связи ионов фтора с ионами алюминия в 1,3 раза короче, чем связи с ионом натрия. Примерно то же соотношение сохраняется, и для простых фторидов. Уже по этой причине, не говоря о большей валентности алюминия и меньших размерах его иона, чем иона натрия, энергия связи у первого с фтором должна быть больше, чем у второго. Но в кристаллах, в расплаве и даже в парах фторида алюминия это не проявляется в полной мере по указанной причине. Следовательно, свободная энергия образования этого фторида оказывается меньше, чем у фторида натрия, и поэтому натрий вытесняет из него алюминий. Дополнительная энергия для разрыва связей ионов алюминия и фтора, более прочных самих по себе, чем связи с последним ионов натрия, освобождается за счет уменьшения энергии расплава при приближении его структуры к криолиту. С другой стороны, в расплавах с криолитовым отношением больше трех многие ионы фтора не могут попасть в октаэдры вокруг ионов алюминия, где они закреплены прочнее. Вот почему из таких расплавов алюминий способен вытеснять ионы натрия, и тем скорее, чем больше избыток последних. Это делает понятным повышение растворимости алюминия в расплавах с ростом криолитового отношения. Если обратиться к хлоридным расплавам, то по сходной причине при избытке в них ионов алюминия Al^{3+} эти ионы будут вытесняться ионами натрия. Но это, как мы видели, происходит и при избытке в расплаве ионов натрия, т. е. противоположно тому, что наблюдается при фторидах. В таких расплавах можно различить ионы хлора в двух состояниях. Одни ионы находятся в координации только с ионами натрия и, в свою очередь, окружают последние. Они поляризованы слабо. В координации с другими ионами хлора вместе с Na^+ оказывается хотя бы по одному иону Al^{3+} . Этого уже достаточно, чтобы такие ионы хлора, входящие в окружение Al^{3+} , были сильно поляризованы, хотя и не в такой мере, как в кристаллах или в расплаве чистого хлористого алюминия, где они окружены только ионами алюминия. Замена в расплаве ионов натрия ионами Al^{3+} увеличивает, а вытеснение их натрием уменьшает долю сильно поляризованных ионов. Это ведет также и к уменьшению свободной энергии расплава, поскольку вытеснение алюминия всегда наблюдается. При большей поляризации ионов хлора их электронные оболочки, вероятно, сближаются и это усиливает взаимное отталкивание, ослабляющее связи этих ионов с ионами алюминия. Замена последнего ионом натрия уменьшает поляризацию, а с ней и отталкивательные силы, что в итоге делает связь ионов хлора с этим ионом прочнее.

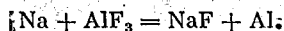
Добавление глинозема к фторидным расплавам равнозначно введению ионов алюминия, а с ними также в полтора раза большего числа ионов кислорода. В результате новые ионы алюминия вступают в координацию с ионами фтора, которые до сих пор не имели к этому возможности. Наоборот, каждый ион кислорода вытеснит из окружения ионов алюминия один ион фтора или в шесть раз меньше, чем их собрали вокруг себя новые ионы алюминия, которых, однако, прибыло в полтора раза меньше, чем ионов кислорода. Таким образом, на один ион, выбывший из алюминиево-фторных октаэдров, в них войдут четыре новых иона фтора. Как видно, добавление глинозема быстро увеличивает в структуре расплава число группировок AlF_6^{3-} и $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$. Если криолитовое отношение было мало, то это поведет к быстрому испарению с поверхности расплава AlF_3 , что уменьшит число таких группировок, приблизив структуру к криолиту. Если же криолитовое отношение было больше трех, это также существенно приблизит структуру к криолиту, но, однако, без возрастания потерь AlF_3 из расплава. Вот почему по мере добавления глинозема быстро уменьшается способность алюминия вытеснять натрий из расплавов с криолитовым отношением более трех. Наблюдавшееся Ложкиным повыше-

ние потерь, за известными пределами добавки глинозема, могло быть результатом механических потерь алюминия, так как расплавы, богатые глиноземом, вязки и застывают в очень твердую каменистую массу, от которой отделить королек алюминия без потерь весьма затруднительно¹³. Но возможна другая, более глубокая причина. При увеличении числа ионов кислорода в октаэдрах AlF_6^{3-} до двух и, может быть, больше — структура плава уже не похожа на криолитовую: в ней слишком много чуждых ионов кислорода. Как это отражается на свободной энергии системы — трудно сказать, но можно предположить, что незначительно, так как потери натрия остаются и при 45% глинозема все же в 2,9 раза меньше, чем без него, и всего в 1,4 раза больше, чем при 36% глинозема, когда они были минимальны (в расплавах с криолитовым отношением, равным 12).

ПЕРЕДВИЖЕНИЕ ИОНОВ К ЭЛЕКТРОДАМ И РАЗРЯД ИХ

Расплав с составом криолита имеет наибольшую молярную электропроводность (рис. 12); она понижается от присадки обоих простых фторидов. Это показывает, что в этих расплавах ток к катоду переносят преимущественно ионы натрия, но в этом переносе, несомненно, участвуют и ионы алюминия¹⁹. Это подтвердили опыты Баймакова и его сотрудников²⁰: при электролизе в ячейке с диафрагмой избыток ионов натрия в катодите, в пересчете на фторид, доходил до 51%, а в обедненном ими анолите избыток ионов алюминия, в пересчете на фторид, составлял до 23%.

Гадо¹⁰ вел электролиз смеси, плавящейся при 660° и состоящей из шести частей криолита, двух частей CaF_2 и двух частей NaF с добавлением 3% глинозема. При 850° и даже при 900° на поверхности алюминия в заводской печи накапливалась корка твердой соли, которая легко разламывалась и опускалась на под; она состояла почти из чистого фторида натрия. Гадо утверждает, что это — результат вторичной [реакции электролита с выделяющимся на катоде натрием:



Так как фторид плавится только при 990°, то он и выделяется у катода при меньшем нагреве расплава. Но в таком допущении нет нужды, чтобы объяснить наблюдавшееся явление: обогащение прикатодного слоя ионами натрия, особенно при плохом перемешивании электролита и большой плотности тока, уже достаточно, чтобы при высокой температуре в печи из него выпадали кристаллы NaF в соответствии с диаграммой плавкости системы из трех простых фторидов — CaF_2 , AlF_3 и NaF . Но важнее другое обстоятельство — из расплава, обогащенного ионами натрия, как это и было в данном случае, натрий не вытесняет алюминия. Больше того, в расплаве у Гадо криолитовое отношение, без учета плавикового шпата, было 2,84. Но ионы кальция в расплаве также разъединяют октаэдры AlF_6^{3-} , как и ионы натрия, т. е. их присутствие равнозначно повышению криолитового отношения. Поэтому натрий вряд ли был вообще способен выделять алюминий из такого расплава. При выделении же на катоде он

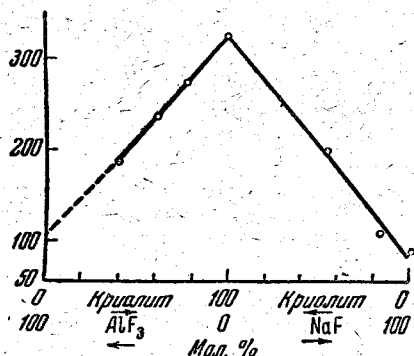


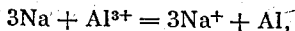
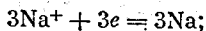
Рис. 12. Молярная электропроводность в системе $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ по данным Пирсона⁸ (по оси ординат — молярная электропроводность $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$)

должен был бы растворяться в электролите или просто всплывать на поверхность и сгорать, понижая выход по току.

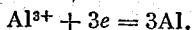
Подвижность ионов натрия больше, чем ионов алюминия, хотя у них радиус в 1,7 раза больше. Это объясняется тормозящим действием окружающих анионов, которое несравненно больше проявляется по отношению к трехвалентным ионам алюминия, чем по отношению к одновалентным ионам натрия.

Какие ионы будут разряжаться на катоде? Это зависит от сродства атомов каждого металла к электрону или, лучше, энергии, необходимой для ионизации их, от возможности взаимного растворения металлов и величины убыли при этом свободной энергии, от вероятности соприкосновения ионов с катодом, т. е. от концентрации их в электролите и подвижности. Алюминий практически не растворяет натрия. Поэтому за пределами насыщения это препятствует совместному их выделению. Большая подвижность ионов натрия увеличивает вероятность их разряда, особенно при плохом перемешивании расплава, а главное, при повышении концентрации, а с ней и активности, или, что то же, с ростом криолитового отношения. На кривых «сила тока — напряжение» в расплавах с малым криолитовым отношением отмечаются два перегиба при меньшем и большем напряжениях, причем первый, очевидно, отвечает разряду ионов алюминия, а второй — разряду также и ионов натрия. Расплавы с криолитовым отношением, равным трем и больше, на этих кривых обнаруживают только один перегиб, что указывает на совместный разряд катионов обоого вида. Отсюда следует, что в расплавах, где относительно мало ионов натрия, катодный процесс сводится к разряду ионов алюминия. По мере увеличения их концентрации, и поэтому активности, ионы натрия участвуют в разряде все больше.

Выход по току при нормальном ходе относительно небольших ванн составляет около 80%. Гадо сообщает, что ванна на 85 тыс. А при плотности тока $0,57 \text{ А/см}^2$ давала выход по току 87%¹². Вопреки вполне доказанному положению, что с плотностью тока выход по току алюминия при равных прочих условиях возрастает²², Гадо утверждает обратное¹², сопоставляя отмеченный выше результат на большой ванне с выходом по току лишь 80% на ваннах по 30 и 50 тыс. А и, соответственно, при плотностях тока $0,99$ и $1,25 \text{ А/см}^2$. Эти данные, конечно, несопоставимы. Плотность тока на большой ванне меньше, чтобы не было перегрева, а больший выход по току достигается в мощных ваннах потому, что у них ровнее работа и относительно меньше случайные потери. Именно увеличение выхода по току с плотностью тока подтверждает первичный разряд алюминия при нормальном ходе ванны, тогда как обратная зависимость, которую предполагает Гадо, служила бы доказательством первичного разряда ионов натрия. При первичном разряде на катоде последних шел бы процесс



или, в сумме

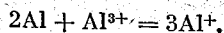


Очевидно, непосредственное протекание последней реакции требует ровно столько же энергии, сколько две первые порознь. Но третья реакция проще и уже потому вероятнее. Здесь полезно провести аналогию с электролизом, например кислых водных растворов солей меди. Ионы водорода несравненно подвижнее ионов меди, но при достаточной концентрации ионов меди протекает разряд последних и выделение меди.

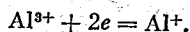
Необходимо далее отметить следующее важное обстоятельство. Если в данных условиях натрий способен вытеснить из расплава алюминий, то это, очевидно, происходит с убылью свободной энергии; в тех же условиях первичное выделение алюминия на катоде требует меньшей затраты энергии, чем разряд ионов натрия; такое допущение, как видно, несостоятельно термодинамически, даже если принять, что часть выделившегося натрия вытесняет из электролита алюминий. Если же, при большем криолитовом отношении, т. е. повышенной активности ионов натрия, они участвуют в разряде на катоде совместно с ионами алюминия, то натрий, выделившийся в этих условиях, не способен вытеснить из такого электролита алюминий.

Первичным разрядом ионов натрия Гадо объясняет выход алюминия по току всего 80% при нормальных условиях работы ванн. Первично выделяющийся натрий, по его мнению, не успевает прореагировать полностью с ионами алюминия и частично «испаряется» в электролит. Здесь непонятно, почему эти «пары» не действуют на ионы алюминия в расплаве: еще более энергично (лучше контакт), чем натрий на катоде. Чем больше плотность тока, тем менее, по Гадо, вероятность, что прореагирует весь выделившийся на катоде натрий, тем больше его потеряется бесплодно, тем меньший выход по току. Но, как мы видим, это положение Гадо не верно: выход по току не уменьшается, а возрастает с плотностью тока.

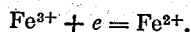
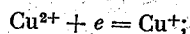
При нормальной выплавке алюминия выход по току меньше теоретического объясняется не повторным растворением выделившегося натрия. Возможны два процесса: во-первых, обратное растворение алюминия с катода:



во-вторых, частичный разряд ионов алюминия наряду с полным их разрядом, т. е. реакция:

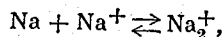


Частичный разряд ионов наблюдается во многих электролитических процессах, например:

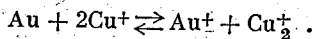
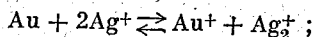
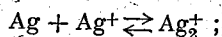


Чем меньше плотность тока, тем вероятнее частичный разряд.

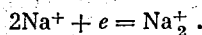
При повышении молярной доли ионов натрия в расплаве они также принимают участие в разряде на катоде. Но выделения натрия не наблюдается, так как весь он либо растворяется в электролите, либо, что вероятнее, происходит лишь частичный разряд его ионов. Как можно представить частичный разряд одновалентных ионов, когда электроны неделимы? Как, вообще, происходит растворение натрия в расплавах его солей? Основная реакция, повидимому, такова:



т. е. образуется комплексный двухатомный одновалентный ион, подобный двухатомным молекулам щелочных металлов в парах в случае их ионизации, например при облучении. Только таким путем можно объяснить значительную растворимость серебра и золота в перегретых хлоридах, например в расплаве хлоридов серебра или меди:



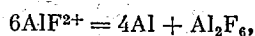
Если это так, то на катоде при повышенной активности ионов натрия в расплаве скорее можно предположить более простой процесс частичного разряда:



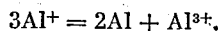
Можно думать, что этот процесс более вероятен, так как он не требует перенапряжения для выделения натрия в отдельной фазе только для того, чтобы он растворился вновь.

В нормальных условиях работы ванн в криолитоглиноземных электролитах молярная доля ионов алюминия, внесенных в него криолитом, фторидом алюминия и глиноземом, достаточно велика, и поэтому потери по току обуславливаются скорее неполным их разрядом.

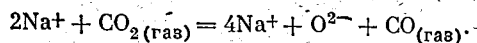
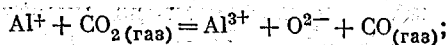
Расплавы, обогащенные этими ионами, обнаруживали при нагреве с алюминием вспышки на поверхности¹⁷. Это может происходить вследствие испарения с поверхности расплава молекул субфторида алюминия AlF , которые, охлаждаясь, при конденсации мгновенно распадаются:



причем дисперсный металл воспламеняется. Возможно, что это происходит в верхнем слое расплава, охлаждаемом воздухом:



По мере электролиза молярная доля ионов алюминия в расплаве понижается и наступают условия одновременного разряда обоих катионов, причем Al^{3+} разряжается преимущественно нацело, а Na^+ — лишь частично. Поэтому в расплаве в ванне в среднем нужно ожидать наличия и Al^+ и Na_2^+ . Эти ионы или, по прежним представлениям, металлический туман в расплаве, как предполагали это еще в 1937 г.²³ и как теперь установлено достаточно надежно, обуславливают обогащение анодных газов окисью углерода:



К аноду мигрируют анионы; таковыми обычно считают AlF_6^{3-} и AlO_3^{2-} . Как мы видели, анионов AlO_3^{2-} в расплаве не существует. Что касается первых, то до известной степени предположения об их существовании справедливы. Отметим, однако, что для объяснения обогащения анолита ионами алюминия и фтора в опытах Баймакова²⁰ нет необходимости предполагать передвижение комплексных ионов или, лучше, координационных групп AlF_6^{3-} . Для этого вполне достаточно перемещения к аноду ионов F^- и предпочтительное передвижение к катоду ионов натрия. Обычно указывают на сходство поведения при электролизе этих групп и ионов SO_4^{2-} . Но это ошибочно: внутри последних связи между атомами резко выраженные — ковалентные, а между ними и катионами, например в кристаллах или расплаве тенардита, связи чисто ионные, т. е. совершенно иные по характеру. Внутри же групп AlF_6^{3-} связи типично ионные и отличаются лишь длиной от связей этих групп с ионами натрия. Поэтому группа SO_4^{2-} передвигается к аноду целиком и другой возможности нет, а в растворах обмен атомами кислорода между этой группой и молекулами воды если и существует, то затруднен. Группа же AlF_6^{3-} имеет весьма мало шансов успеть при передвижении к аноду, поскольку в расплаве происходит непрерывный обмен между всеми ионами фтора, в том числе и входящими в эту группу. При этом несравненно проще достигается перемещение к аноду ионов фтора, чем таких целых групп. Оно, видимо, происходит путем продвижения F^- от одного координационного октаэдра к другому, преимущественно в направлении анода. Подтверждением этого нужно считать большую эквивалентную электропроводность жидкого криолита,

чем расплавов, более богатых ионами натрия (вплоть до фторида натрия). В самом деле, если считать группы AlF_6^{3-} подлинно комплексными ионами, то продвижение к катоду ионов алюминия самих по себе было бы мало вероятно, а перемещение к аноду малых и потому более подвижных ионов фтора в расплавах с избытком их и ионов натрия обусловило бы большую электропроводность таких расплавов, чем миграция к аноду громоздких комплексных ионов AlF_6^{3-} в жидком криолите¹¹. Так же мало вероятно продвижение к аноду целиком групп $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$; к нему скорее должны последовательно перемещаться ионы кислорода, меняясь местами с ионами фтора соседних координационных групп, поскольку ионы кислорода, вообще, участвуют в динамическом обмене между всеми анионами расплава.

Опыты Беляева¹⁴ с платиновыми и медными анодами, испытания даже в заводских ваннах медных анодов¹² показали, что в этих условиях при электролизе криолитоглиноземных расплавов на анодах выделяется только кислород. Таким образом, энергия, необходимая для отрыва от иона кислорода двух электронов, много меньше, чем для отрыва их от двух ионов фтора. Газ, быстро удаленный из-под угольных анодов^{24,25}, представляет собой почти чистую CO_2 . Это означает, что выделяющийся на таких анодах кислород, сжигая их, дает угольный ангидрид, как первичный продукт. Такое явление наблюдается во всех случаях горения углерода в разных видах и объясняется тем, что сорбированный на его поверхности атомарный кислород вступает в ковалентную связь с атомом углерода, который, однако, при этом не теряет двух связей с соседними такими же атомами, т. е. на поверхности образуется группа $-\text{C}=\text{O}$, характерная для кетонов. Только присоединение второго атома кислорода окончательно обрывает его связи и образует молекулу CO_2 ²⁶.

В свете этих представлений становится понятным, почему добавление окислов к расплавам так резко улучшает, как показал Беляев¹⁴, смачиваемость ими угля или графита. Ионы кислорода не соединяются непосредственно с углеродом, но большое сродство кислорода к углероду, однако, проявляется в энергичной сорбции ионов кислорода на угольной или графитовой поверхности, особенно если она заряжена положительно. Это и обуславливает улучшение смачиваемости и зависимость между ней, содержанием в расплаве O^{2-} и критической плотностью тока¹⁴.

Если доля ионов кислорода в расплаве уменьшается, то все труднее оказывается переместить их к аноду в количестве, нужном для обеспечения прежней силы тока. Это выражается в повышении напряжения. Ухудшение смачиваемости анода усугубляет дело и приводит к скачкообразному повышению напряжения. В этих условиях, наряду с ионами кислорода, разряжаются все в большем числе ионы фтора, которые, соединяясь с углеродом, дают CF_4 , содержание которого в газах при анодном эффекте может быть велико. Четырехфтористый углерод — соединение устойчивое даже при высоких температурах, тогда как CCl_4 полностью разлагается при 700° . Тем не менее, хлориды лучше смачивают графит и уголь, нежели фториды¹⁴. Повидимому это объясняется тем, что ионы хлора в расплаве несравненно более поляризованы, чем ионы фтора, и более похожи на атомы, которые имеют при равных прочих условиях большее сродство к углероду, чем ионы. Если это так, то положительно заряженные пластины должны лучше смачиваться фторидами, чем хлоридами.

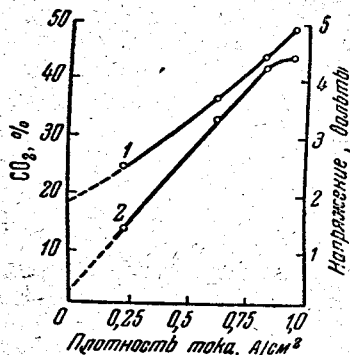
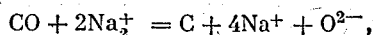
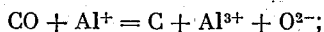


Рис. 13. Влияние плотности тока на содержание CO_2 в анодных газах и напряжение на ванне (по Кидариу²¹)

Кадариу²¹ установил интересную зависимость между плотностью тока на ваннах, содержанием CO_2 в газах и напряжением (рис. 13). Эта зависимость вытекает из того, что чем выше плотность тока, тем в большем количестве к аноду должны притекать ионы кислорода в единицу времени, тем больше на той же поверхности и в том же объеме образуется углекислого газа и тем меньше его успеет восстановиться до окиси углерода. С другой стороны, обеспечение большого притока ионов кислорода к аноду требует при прочих равных условиях преодоления больших затруднений на пути и это выражается в повышении напряжения.

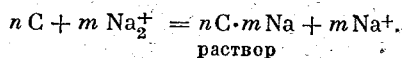
ПОБОЧНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ВЫПЛАВКЕ АЛЮМИНИЯ

При электролизе в ваннах всегда образуется угольная пена, притом ее тем больше, чем горячее ход ванны. Но именно при этом в расплаве возрастает содержание ионов Al^+ и Na_2^+ по причине большего растворения металла или же, что вероятнее, вследствие увеличения, в связи с усилением диффузии и перемешивания, притока к катоду положительных ионов и возрастания возможности их частичного разряда. Повидимому, основная причина появления дисперсного углерода в расплаве состоит в дальнейшем восстановлении окиси углерода:

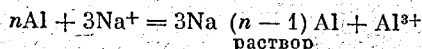


что тем более вероятно, чем больше в электролите таких ионов. С этим связана малая величина частиц углерода, находящегося в пене. Образование пены несколько уменьшает содержание окиси углерода в газах. Но так как количество образующейся пены весьма мало по сравнению с количествами CO_2 и CO , то в обычных условиях это существенно не нарушает зависимости между выходом по току и содержанием CO в газах, установленной многими наблюдениями⁸.

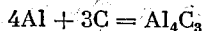
При нормальном составе электролита дисперсный углерод хорошо отделяется от него, но при больших криолитовых отношениях он отделяется плохо, так как смачивается электролитом²⁷. Часто при этом наблюдается образование карбида алюминия, сопровождаемое загустеванием электролита. Причина этого явления состоит, несомненно, в накоплении в расплаве ионов Na_2^+ . Натрий и особенно калий растворяются в графите, в угле. Твердые растворы в графите калия имеют упорядоченную структуру²⁸. Энергия, освобождающаяся при образовании раствора, видимо, достаточна для расщепления ионов Na_2^+ , когда они собираются с частицами углерода:



Как известно, алюминий с трудом соединяется с углеродом с образованием карбида. Лишь при очень высокой температуре удается таким образом получить карбид с весьма небольшим выходом. В присутствии же солей натрия карбид получается даже при умеренном нагревании. Другими словами, в этом случае реакция его образования ускоряется. Очевидно здесь проявляется действие натрия, выделяющегося при реакции:

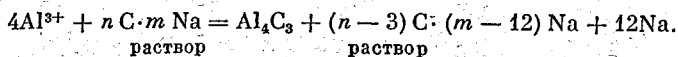


Растворяясь в углероде, натрий каталитически способствует реакции:



Угольный или графитовый стержень можно нагревать часами в жидком алюминии и на нем не заметно после этого и следов карбида. Если же

над алюминием имеется слой соли натрия, например, криолита или фторида, то очень скоро стержень покрывается плотным тонким желтым слоем карбида. При вынимании его из алюминия, он неизменно оказывается при этом покрытым слоем металла. Алюминий не смачивает вовсе уголь или графит, но прекрасно смачивает слой карбида на нем, что было подтверждено Беляевым²⁹. Эти явления объясняют причину наблюдаемого иногда быстрого перехода дисперсного углерода в ванны в карбид³⁰. Это случается, когда расплав перегрет и характеризуется повышенным криолитовым отношением, т. е. когда в нем много комплексных ионов Na_2^+ . Тогда частицы углерода, растворяя натрий, хорошо смачиваются расплавом и потому плохо от него отделяются. Это увеличивает вероятность перехода их в карбид, по крайней мере, с поверхности. Последнее происходит даже без соприкосновения с алюминием частиц угольной пены, насыщенных натрием. Достаточно взаимодействия с ними ионов алюминия, окружающих их в расплаве со всех сторон, при хорошем смачивании частиц:



Другими словами, натрий, растворенный в угле, вытесняет из расплава алюминий, несмотря на избыток в расплаве ионов натрия. Это оказывается возможным только потому, что алюминий здесь не выделяется в виде металла, как обычно, а соединяется с углеродом с большой убылью свободной энергии. Понятно, что такие условия чрезвычайно благоприятствуют образованию карбида алюминия. Вот почему эта реакция нередко быстро распространяется во всей толще электролита, в котором содержатся частицы угольной пены. Большой тепловой эффект реакции образования карбида алюминия, при быстром ее распространении, перегревает расплав в печи. Этому способствует также возрастание сопротивления электролита при наличии в нем угольных частиц, менее электропроводных, чем расплав²². Перегрев, в свою очередь, увеличивает долю Na_2^+ в расплаве, что вызывает, во-первых, увеличение выхода частиц углерода из газов а во-вторых, ускорение перерождения их в карбид. Таким образом, образование уже небольшого количества карбида в расплаве ускоряет дальнейшее его накопление, т. е. этот процесс является типично автокаталитическим.

Карбид не растворяется практически в электролите и потому от его мелких частиц электролит загустевает. Кроме того, такие частицы, приходя при перемешивании в соприкосновение с алюминием, улавливаются его поверхностным слоем, так как алюминий хорошо смачивает их. Перемешивание металла в сильном магнитном поле ванны всегда наблюдается, и при этом частицы карбида заносятся на под ванны, где спекаются со слоем карбида, всегда его покрывающим. Таким образом, нарастают те карбидные грибы, которые доставляют порой много хлопот при «накарбизивании» электролита.

При нормальной работе алюминиевой печи металл на поду всегда оказывается более или менее насыщенным натрием. Угольный под, хорошо растворяя натрий, поглощает его из металла, а это, в свою очередь, допускает выделение на алюминиевом катоде натрия до насыщения им металла. Таким образом, устанавливается возможность непрерывной диффузии натрия через слой алюминия в угольный под. Но в нормальных условиях работы печи мы не наблюдаем обильного накопления натрия в блоках угольного пода. Это объясняется практически прекращением диффузии натрия с образованием на поду пленки карбида алюминия, для чего имеются все условия: плотная поверхность угольных блоков и насыщенный натрием алюминий. Образующаяся на угольных стержнях, погруженных в алюминий, в присутствии сверху на металле натриевых солей, пленка карбида имеет толщину порядка 50—100 м. И это понятно: утолщение пленки было бы возможно за счет диффузии

через нее атомов углерода и атомов алюминия; первое маловероятно, так как тугоплавкость угля свидетельствует об очень прочных силах сцепления между атомами углерода в его кристаллах; второе быстро прекращается, так как не приводит к образованию карбида, поскольку атомы натрия, служившие вначале катализатором, несравненно скорее диффундируют в глубь блока, а пленка карбида непроницаема, как видно, для их притока из металла. Образование карбида — пример большого числа подобных реакций на поверхностях, идущих с резким самоторможением³¹. Однако, будучи поврежденной при обслуживании печи, пленка каждый раз возобновляется и все же медленно утолщается. Карбиды, в том числе и Al_4C_3 , относятся к обширному классу полупроводников, так что тонкий слой карбида при 1000° , видимо, не представляет существенного сопротивления прохождению тока. Соответствующие измерения были бы весьма полезны. Хорошо смачиваясь алюминием, слой карбида обеспечивает совершенный контакт его с подом. Те мостики тока между алюминием и угольным подом, о которых писали в прежнее время³², как видно, не нужны.

Ионы Na^+ не только приводят к образованию сплава натрия и углерода и затем карбида, но они обуславливают также хорошую смачиваемость угля или графита солями. В самом деле, давно известно, что жидкий криолит энергично впитывается в стенки угольных тиглей, просачивается несколько через них и ползет по ним, если только в тигле есть алюминий. Этого не наблюдается, когда металла нет. Очевидно, ничтожные количества натрия, растворенные в угле, резко увеличивают смачиваемость его солями натрия. Больше того, установленная Беляевым и его сотрудниками¹⁴ высокая поверхностная активность солей калия и натрия на угле и графите обуславливается также проявлением родства к ним не только самих щелочных металлов, но и их ионов, которые избирательно сорбируются углем и графитом. Нарушение электронейтральности поверхностного слоя обуславливает одновременно сорбцию слоя анионов, например ионов фтора или хлора, т. е. вызывает образование на поверхности пленки соли, которая сама, конечно, отлично смачивается расплавом. Энергичное избирательное поглощение угольной футеровкой и подом солей натрия наблюдается особенно при пуске ванны, при наплавлении электролита под током. В это время большая часть пода еще не покрыта алюминием и поэтому карбидной сплошной пленки на поду еще нет. После ее образования диффузия расплава в под затруднена, но возможна. Если пленка карбида покрывает поверхность угольных зерен и этим препятствует диффузии, то она лишь уменьшает поры между зернами угля, естественно, не затягивая их. Уголь в целом остается проницаемым для расплава. Карбид может образоваться также на стенках пор в толще пода в результате тех же реакций, которые приводят к превращению угольных частиц в электролите в карбид. Хорошее смачивание этой пленки алюминием затрудняет, однако, проникновение солей в под и в стенки печи ниже уровня алюминия. Можно думать, что со времени образования карбидной пленки расплав проникает в стенки и под, впитываясь в стенки, по преимуществу выше уровня алюминия в печи. Поверхностная активность ионов натрия, особенно комплексных ионов Na^+ , и жидкоплавкость солей объясняют легкое проникновение их в под, даже этим путем. Вместе с тем, проникновение расплавов вследствие смачивания ими стенок пор и капилляров объясняет причину того, почему они чаще всего не заполняются расплавом полностью. Отрицательный заряд пода и угольной футеровки стенок с момента включения тока при пуске ванны способствует во время наплавления электролита сорбции ионов натрия, а этим и избирательному поглощению стенками и подом солей натрия. Это и наблюдается особенно резко в пусковой период, когда под еще не покрыт полностью слоем алюминия и когда карбидная пленка на нем еще не сплошная. Поэтому при пуске печи целесообразно перед

наплавлением электролита иметь на поду слой алюминия, что обеспечит покрытие пода пленкой карбида и существенно должно уменьшить впитывание в него солей. Резкое изменение состава расплава, в результате избирательной сорбции в порах футеровки стенок и пода, в сторону обогащения ионами натрия изменяет температуру полного плавления его. При остывании из такого расплава выкристаллизовывается, конечно, NaF. Поэтому в угольных блоках в каждый данный момент на глубине, где температура несколько ниже начала кристаллизации расплава, проникновение последнего в жидком состоянии приводит к выделению кристаллов фторида натрия. Ободевание расплава ионами натрия вызывает усиленную диффузию их в поры из общей массы электролита. Прогрев пода расплавляет кристаллы фторида натрия и расплав жадно впитывается далее, чтобы опять достигнуть уровня, где он вновь начнет кристаллизоваться. Нетрудно видеть, что по мере прогрева пода расплав в его порах должен прогрессивно обогащаться ионами натрия или, в пересчете на соли, фторидом натрия. Высказывалось мнение¹⁴, что избирательная сорбция фторида натрия угольными блоками доказывает наличие в расплаве молекул этого соединения. Это явление находит, как кажется, убедительное объяснение без очень мало вероятного допущения о существовании в расплавах молекул фторидов.

Избирательная сорбция ионов натрия уясняет причину наблюдаемого порою выделения натрия в ванне. Будучи сильно перегретым, он легко проникает в мельчайшие поры, причем этому способствует растворимость его в угле и графите. Он, наконец, скапливается под угольными блоками, а если находит неплотности в кожухе ванны, то вытекает наружу, порою в количествах по несколько килограммов. Если в ванне нет под блоками чугунной плиты, как это делали раньше, натрий проникает и в поры слоя огнеупоров под блоками. Окись железа, обычная примесь в огнеупорах или, как предполагает Гадо¹², кислород воздуха в порах образует с ним окись, которая шлакует кирпичи, и поэтому основание печи размягчается. В таком ошлакованном огнеупоре Гадо совсем не находил фтора и, следовательно, электролит не участвовал в шлаковании. Это обстоятельство и вообще выделение в печи натрия, по Гадо¹², также подтверждает его мнение о первичном разряде ионов натрия на катоде. Но это совсем не соответствует действительности.

Как упоминалось выше, возможность диффузии натрия из алюминия в угольные блоки сомнительна. Если бы это было так, то натрий всегда накапливался бы под угольными блоками в больших количествах, но это наблюдается лишь изредка. В порах пода расплав, оставаясь жидким на некоторую глубину, проводит ток много лучше, чем сами блоки, но проводимость последних электронная, а проводимость расплава — ионная. Поэтому расплав в порах только тогда фактически будет проводить ток, когда возможен будет его электролиз. Если под хорошо изолирован от потерь тепла, а ванна идет горячо, то расплав проникает глубоко и остается жидким, а перепад напряжения в нем оказывается достаточным для электролиза, который и происходит. Поскольку расплав богат ионами натрия, он и выделяется на катоде, которым служит угольный блок на уровне, куда проник расплав, остающийся жидким. Растворимость натрия в углероде понижает несколько напряжение разложения. Анодом служит, конечно, алюминий, представляющий двухполюсный электрод, растворяющийся внизу и нарастающий сверху. Такое объяснение отвечает наблюдаемым фактам: действительно, «натриевая болезнь» вызывается горячим ходом печи, перегревом пода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные выше взгляды на природу явлений, происходящих при выплавке алюминия электролизом, исходят из представлений об ионном характере криолитоглиноземных расплавов, аналогичных в этом отно

шении твердым солям. Эти взгляды представляют собой по существу развитие теории электролиза таких расплавов, созданной Федотьевым. Возможность такого развития определилась двумя важными обстоятельствами: во-первых, успехами кристаллохимии и учения о химической связи, во-вторых, тем поистине огромным вкладом в металлургию алюминия, который внесли советские ученые и инженеры. Всего этого не было 18 лет назад, когда Федотьев разрабатывал свою теорию. Как видно, вклад зарубежных деятелей за истекшее время невелик, а их взгляды на природу этих явлений оказались полезны лишь тем, что критика их подтверждает излагаемую концепцию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, АН СССР, М.—Л., 1949.— 2. Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 39.— 3. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, Гостехиздат, М.—Л., 1950, стр. 256, 645, 751.— 4. К. Неггман, *Strukturberichte*, 1938, 6, 29, 31.— 5. А. И. Беляев, Металлургия легких металлов, Metallurgizdat, М., 1950, стр. 226, 228.— 6. З. Ф. Лундина, Труды ВАМИ, 1936, 13, 5.— 7. М. М. Ветюков, Автореферат диссертации, Л., 1950.— 8. Т. G. Pearson, J. Waddington, *Discussions Faraday Soc.*, 1947, 307.— 9. K. Arndt, W. Kalass, *Z. Elektrochem.*, 1924, 30, 12.
10. Прюво, Лекции по теории электролиза глинозема, изд. Монтажпроекталюминия, Л., 1934.— 11. В. П. Машовец, Электрометаллургия алюминия, Цветметиздат, М.—Л., 1938, стр. 145.— 12. R. Gadeau, *Bull. Soc. Fran. Electr.*, 1947, № 47, 540.— 13. П. П. Федотьев, В. П. Ильинский, *Изв. СПб. Политехн. ин-та*, 1912, 18; Научные труды по металлургии алюминия, Metallurgizdat, М.—Л., 1950, стр. 89.— 14. А. И. Беляев, Физико-химические процессы при электролизе алюминия, Metallurgizdat, М., 1947.— 15. П. П. Федотьев, Легкие металлы, 1932, 4, 15.— 16. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, т. 2, Metallurgizdat, М., 1944.— 17. Л. Н. Ложкин, Автореферат диссертации, Л., 1950.— 18. H. H. Kellog, *J. Metals*, 1950, 2, N 6.— 19. К. П. Баташов, Легкие металлы, 1936, 10, 18.
20. Ю. В. Баймаков и др., Труды Лен. инд. ин-та по металл., 1939, № 1, в. 1, 24.— 21. I. Cadariu, *Bull. Soc. Fran. Electr.*, 1947, 320.— 22. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, т. III, Metallurgizdat, 1946, стр. 20.— 23. M. Vuigner, *Bull. Soc. Fran. Electr.*, 1937, 293.— 24. И. П. Твардовский, *ЖПХ*, 1932, 5, 307.— 25. Grönert, *Z. Elektrochem.*, 1942, 48, 393.— 26. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрик и др., Горение углерода, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.— 27. М. И. Попков, Труды ВАМИ, 1935, вып. по [11].— 28. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИИЛ, М., 1948.— 29. А. И. Беляев, Е. А. Жемчужина, Цветные металлы, 1950, № 2, 54.— 30. А. А. Гайлит, Труды ВАМИ, 1937, 15, 116.— 31. А. В. Николаев, (под ред.), Защитные пленки на солях (Сборник), Изд. АН СССР, М.—Л., 1944.— 32. F. Haber, *Z. Elektrochem.*, 1902, 8, 610.— 33. M. Hardouin, *Etude des flux d'épuration et de protection du magnésium et de ses alliages*. Paris, 1933, стр. 34.