

НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЕ В. А. ПАЗУХИНА «КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К ВЫПЛАВКЕ АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ»¹

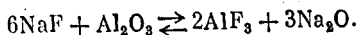
Г. А. Абрамов (Ленинград)

Использование кристаллохимических представлений при изучении природы расплавленных солей вообще и криолитоглиноземных расплавов, в частности, является вполне правильным и заслуживающим одобрения. Однако, используя кристаллохимические представления, никогда не следует забывать, что расплавы все же не кристаллы и что они являются чем-то промежуточным между твердым (кристаллическим) и газообразным состоянием вещества. Таким образом, не случайным является, очевидно, то, что многие свойства водных и неводных растворов, в том числе и смесей расплавленных солей, приближаются к свойствам газов, а поэтому их рассматривали и продолжают рассматривать с использованием газовых законов.

Эти два диаметрально противоположных подхода к изучению природы растворов и расплавов в известных условиях являются правильными. В одних случаях растворы и расплавы ближе подходят к газам — при большом разбавлении растворов или вблизи температуры кипения расплава, а в других — к твердым телам (кристаллам), — вблизи температуры плавления и в случае концентрированных растворов. Чрезмерное увлечение одним подходом и пренебрежение другим всегда будет приводить к ошибочным результатам и заключениям.

Кроме того, при изучении природы расплавленных солей никогда не следует упускать из виду всех других физико-химических и электрохимических свойств расплавов и прежде всего плотности, вязкости, электропроводности, упругости пара, поверхностного натяжения, обратной э. д. с. и др. Только путем изучения всех этих свойств и сопоставления их между собой и с диаграммой состояния возможно более полное и более правильное познание природы расплавов.

Рассматривая статью В. А. Пазухина с изложенных выше позиций, можно сказать, что автор увлекся односторонним подходом — использованием кристаллохимических представлений при рассмотрении природы криолитоглиноземных расплавов и оставил в стороне диаграмму состояния тройной системы, образованной фторидами и окислами алюминия и натрия, впервые изученной А. А. Костюковым² (рис. 1). Касаясь этого вопроса, В. А. Пазухин пишет: «В последние годы криолитоглиноземные расплавы часто рассматриваются в качестве взаимной... системы



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 конден-

сированных фазах ионного строения вообще не существует, а формулы выражают только пропорции атомов, из которых эти соединения построены... Криолитоглиноземные расплавы представляют собой однородные упорядоченные в ближнем порядке системы из ионов Na^+ , Al^{3+} , F^- и 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_3^- , ...о которых писал Федотьев, когда кристаллохимия была еще в зачатке, представляли бы резкие флюктуации распределения ионов кислорода в расплавах, что невероятно при небольшом среднем содержании их в применяемых на практике электролитах».

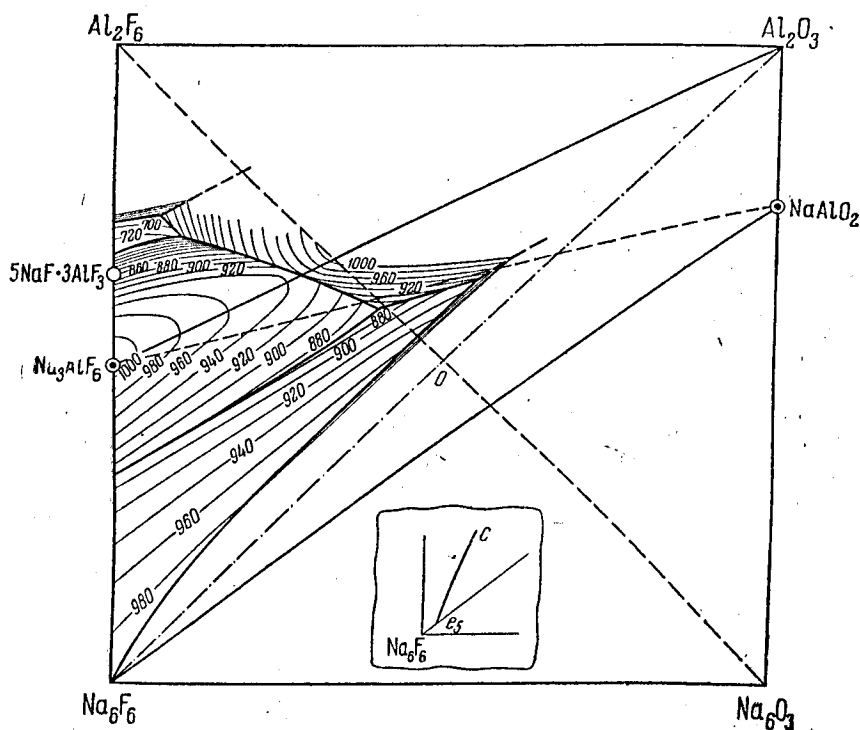
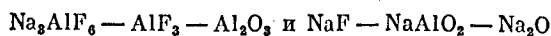
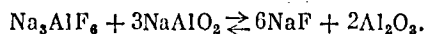


Рис. 1. Диаграмма состояния тройной взаимной системы $6\text{NaF} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{AlF}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}$

Однако диаграмма состояния взаимной системы (рис. 1) показывает, что она состоит не из расплавов, приготовленных из разных отношений составных частей, в которых нет ни фрагментов кристаллов, ни молекул исходных веществ, как пишет Пазухин, а является весьма сложной системой, состоящей из трех более простых систем—двух тройных систем:



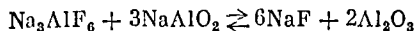
и одной тройной взаимной системы:



В каждой из них расплавы состоят не из одних и тех же ионов, как это предполагает Пазухин, а из разных молекул, в большей или меньшей степени электролитически диссоциированных на простые и комплексные ионы. Молекулы, образующие эти системы, являются не формулами, выражающими пропорции атомов, из которых они построены, как пишет

Пазухин, а по существу характеризуют собой строение этих расплавов. В самом деле, если расплавы системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ состоят из одних молекул и ионов, то расплавы системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{NaAlO}_2 \rightleftharpoons 6\text{NaF} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ состоят уже из других молекул и ионов. Что касается расплавов системы $\text{NaF} - \text{NaAlO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$, то они при их реализации будут состоять из третьих молекул и ионов.

Если в расплавах системы



молекулы криолита, фтористого натрия и алюмината натрия в значительной степени (может быть, даже нацело) электролитически диссоциированы

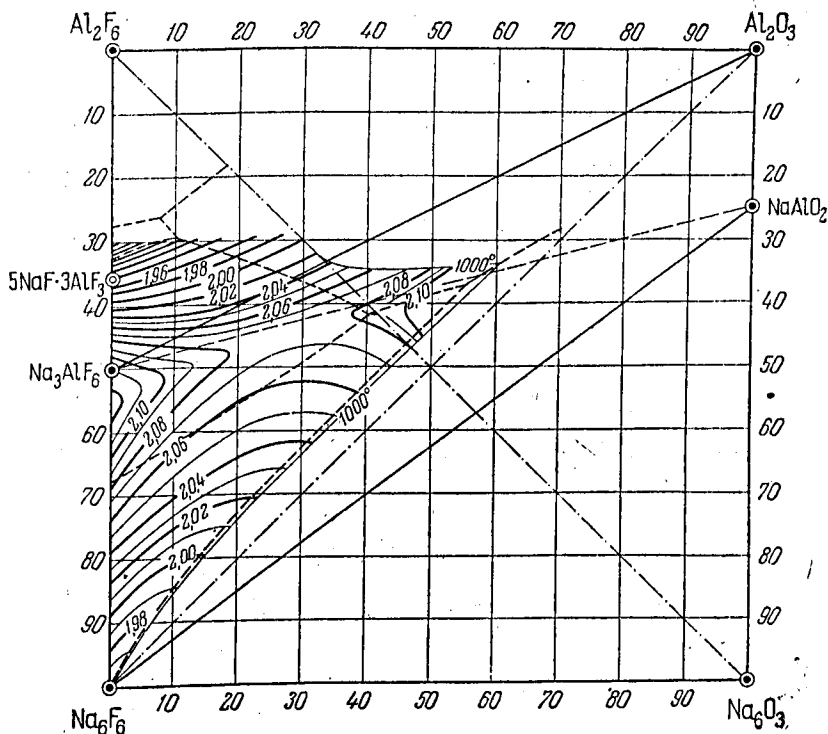


Рис. 2. Линии равных плотностей расплавов тройной системы при 1000°

на ионы Na , AlF_6^{3-} , AlO_2^- и F^- и только глинозем сравнительно мало диссоциирован на ионы Al^{3+} и AlO_3^{3-} , то в расплавах системы



почти нацело диссоциированными являются только молекулы криолита, в то время как молекулы фтористого алюминия и глинозема если и диссоциированы, то в небольшой степени.

Малая диссоциация молекул фтористого алюминия и глинозема на ионы достаточно хорошо проявляется при электропроводности расплавов системы



Прибавление к криолиту фтористого алюминия и глинозема как порознь, так и вместе сильно снижает электропроводность таких смесей. Экстраполяция электропроводности на фтористый алюминий и глинозем снижает ее в обоих случаях до нуля.

Таким образом, из диаграммы состояния рассматриваемой тройной взаимной системы (рис. 1) следует, что расплавы этой системы в различных ее частях не являются одинаковыми ни в молекулярном, ни в ионном строении. Такое представление о строении расплавов рассматриваемой системы вытекает не только из диаграммы состояния (рис. 1), но также и из других физико-химических и электрохимических свойств этих расплавов, в частности из плотности (рис. 2), вязкости (рис. 3) и электропроводности (рис. 4) и обратной э. д. с., изученных Ветюковым³, Костюковым² и Ложкиным⁴.

Что касается существования алюмината натрия и его комплексного аниона AlO_2^- или $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, то оно отрицается Пазухиным. Однако существование алюмината натрия в твердом виде достаточно хорошо известно⁵.

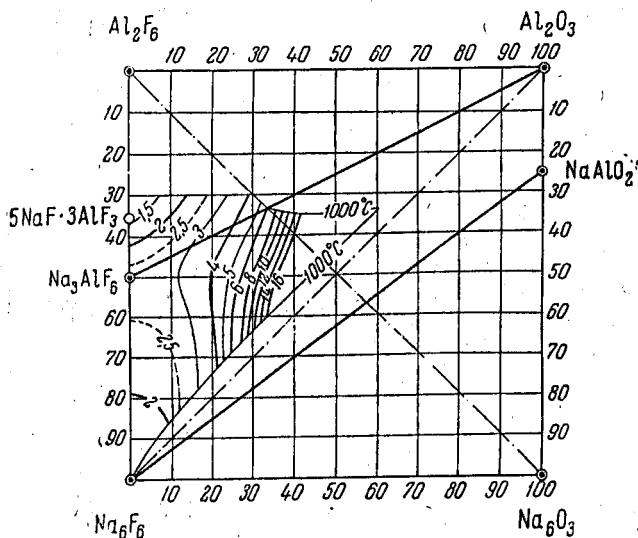
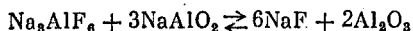


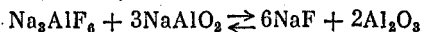
Рис. 3. Линии равной вязкости расплавов тройной взаимной системы при 1000°

Выделение алюмината натрия в твердом виде из расплавов тройной взаимной системы



также установлено при изучении диаграммы состояния этой системы (рис. 1)³.

Коль скоро из расплавов тройной взаимной системы



выделяется в твердом виде алюминат натрия, то возникает вопрос, существует ли он и его комплексный анион AlO_2^- или $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ и в расплавленно-жидком состоянии или же они полностью распадаются на свои исходные вещества и простые анионы в расплавах рассматриваемой системы.

Ответ на этот вопрос можно получить только путем изучения физико-химических и электрохимических свойств этой системы в расплавленно-жидком состоянии и прежде всего расплавов, составленных из Na_3AlF_6 и NaAlO_2 .

В самом деле, существование криолита и его комплексного аниона AlF_6^{3-} проявляется в том, что расплавы, отвечающие криолиту, в системе $\text{NaF} - \text{AlF}_3$ обладают максимальной плотностью, минимальным молеку-

лярным объемом, максимальной вязкостью и т. д. Превращение алюмината натрия и его комплексного аниона AlO_2^- или $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ при взаимодействии с криолитом во фтористый натрий и глинозем и их ионы по реакциям (1а) и (1б)

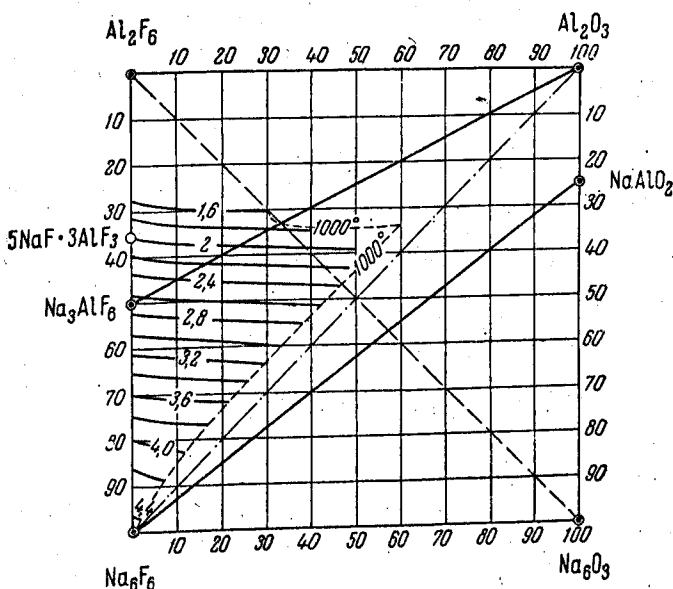
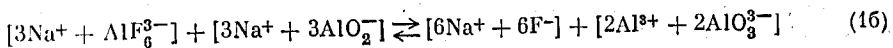
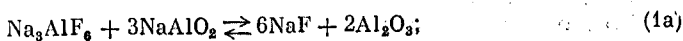


Рис. 4. Линии равной электропроводности расплавов тройной взаимной системы при 1000°

проявляется в том, что при добавлении к криолиту алюмината натрия удельный вес смеси уменьшается (см. рис. 2), аналогично тому, как это имеет место при прибавлении к криолиту глинозема и фтористого натрия. Однако это уменьшение удельного веса происходит не все время, а лишь до известного предела, после чего он начинает увеличиваться. Такое изменение удельного веса смеси криолита с алюминатом натрия происходит по следующим причинам. Вначале почти весь алюминат натрия, прибавленный к криолиту, взаимодействует с ним по реакции (1а) с образованием глинозема и фтористого натрия; вследствие этого происходит уменьшение удельного веса такой смеси. Дальнейшее же прибавление алюмината натрия к криолиту приводит к тому, что он все больше накапливается в смеси как таковой, вследствие чего наступает повышение удельного веса смеси. Увеличение удельного веса смеси в последнем случае происходит, очевидно, потому, что молекулы алюмината натрия и его комплексные анионы AlO_2^- или $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ являются более уплотненными, чем молекулы глинозема и фтористого натрия и их ионы.

То же самое изменение удельного веса наблюдается и в том случае, если к криолиту добавляют не алюминат натрия, а глинозем и фтористый натрий в соответствующих количествах. В этом случае удельный вес смеси вначале уменьшается, а затем, пройдя минимум, также начинает увеличиваться. Такое изменение удельного веса происходит потому, что вначале добавляемые к криолиту глинозем и фтористый натрий остаются таковыми, почти не взаимодействуя друг с другом. При дальнейшем же их прибавлении они все больше и больше вступают во взаимодействие друг с другом с образованием криолита и алюмината натрия.

Таким образом, оказывается, что существование криолита и алюмината натрия и их комплексных анионов AlF_6^{3-} и AlO_2^- или $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ в расплавах рассматриваемой тройной взаимной системы достаточно отчетливо сказывается на их физико-химических свойствах.

Что же касается существования комплексного аниона $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$, предложенного Пазухиным, то оно никакими физико-химическими свойствами этих расплавов не подтверждается, а выводится автором, исходя только из умозрительных рассуждений об уплотнении, упорядочении и координировании ионов.

Если только в расплаве существует какой-то комплексный анион, то он обязательно должен появиться в результате электролитической диссоциации какого-то химического соединения. В самом деле, наличие в рассматриваемых расплавах комплексных анионов AlF_6^{3-} и AlO_2^- или $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ является не чем иным, как результатом электролитической диссоциации химических соединений — криолита



и алюмината натрия



или



проявляющих себя как в твердом виде на диаграмме состояния (рис. 1), так и в расплавленном жидком состоянии (рис. 2, 3 и 4).

Предложенный Пазухиным комплексный анион $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$ существует, как видно, сам по себе без какой бы то ни было взаимной связи с окружающими его катионами, без образования с ними какого-то нового химического соединения, без проявления себя как в твердом, так и в расплавленном жидком состоянии.

Совершенно непонятно, зачем Пазухину понадобилось введение этого комплексного аниона $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$, если он в дальнейших своих рассуждениях при рассмотрении электродных процессов, происходящих при электролизе криолитоглиноземных расплавов, нигде им не пользуется, за исключением одного места, касающегося перемещения ионов.

Касаясь перемещения ионов, Пазухин пишет: «Также мало вероятно продвижение к аноду целиком группы $\text{AlF}_5\text{O}^{4-}$, 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».

Если бы перемещение иона кислорода происходило так, как пишет Пазухин, тогда прибавление к криолиту глинозема не уменьшало бы, а увеличивало электропроводность такой смеси. В действительности же прибавление к криолиту глинозема не увеличивает, а уменьшает электропроводность смеси.

Отрицание Пазухиным термической диссоциации криолита на свои исходные вещества (что равносильно отрицанию распада комплексного аниона AlF_6^{3-} на более простые ионы) также нельзя признать правильным. Неправильность этого отрицания особенно наглядно следует из уменьшения экстремума вязкости, приходящегося против криолита, при повышении температуры.

ВЫВОДЫ

Использование кристаллохимических представлений при изучении природы расплавов является весьма полезным и необходимым. Однако это использование должно делаться не в отрыве от диаграмм состояния

рассматриваемых смесей расплавленных солей и других физико-химических и электрохимических свойств в расплавленно-жидком состоянии, а в общей совокупности, с учетом всех этих свойств и особенностей рассматриваемых солей и их смесей, чего, к сожалению, нет в статье В. А. Пазухина.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пазухин, Усп. хим., 1952, 21, 313.
2. А. А. Костюков, Автореферат диссертации, 1949.
3. М. М. Ветюков, Автореферат диссертации, 1950.
4. Л. Н. Ложкин, Автореферат диссертации, 1950.
5. В. А. Мавель, Производство глинозема, 1950.