

Таким образом, при добавлении ионов цинка сдвигаются на 300—350 мВ в положительную сторону потенциалы окисления аминов I и II и на 800—860 мВ — потенциалы восстановления радикалов III и IV. Поэтому найденную ранее реакцию переноса электрона с амина I на радикал III [2], вызываемую добавлением ионов цинка, можно объяснить значительно большим сдвигом в положительную область потенциала восстановления радикала ( $\Delta E_{1/2}$ ) по сравнению с потенциалом окисления амина.

Влияние природы иона металла на величину  $\Delta E_{1/2}$  можно проиллюстрировать с помощью следующего ряда, полученного для систем  $M(\text{ClO}_4)_2 : \text{IV} = 5 : 1$ :

$M^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Co^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Ni^{2+}$
$\Delta E_{1/2}$ , мВ	865	630	625	420

1. Малетин Ю. А., Стрижакова Н. Г., Шека И. А. Влияние ионов металлов на процессы переноса электронов между органическими радикалами.— Докл. АН СССР, 1979, 248, с. 651—654.
2. Малетин Ю. А., Стрижакова Н. Г., Шека И. А. Влияние ионов цинка на процесс одноплетропного переноса. Возможный механизм синергического действия антиоксидантов.— Журн. общ. химии, 1980, 50, с. 702—703.
3. Манн Ч., Барнес К. Электрохимические реакции в неводных системах.— М.: Химия, 1974.—479 с.
4. Serve D. Oxidation anodique de quelques N-aryhydroxylamines et proprietes electrochimiques des radicaux nitroxydes en milieu acetonitrile.— Electrochim. acta, 1975, 20, N 8, p. 469—477.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 06.07.82

УДК 541.135

## АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГРАФИТА В ХЛОРАЛЮМИНАТНОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ РАСПЛАВЕ

Ю. К. Делимарский, В. Ф. Макогон, Г. И. Дыбкова

В отличие от существующего криолитглиноземного способа получения алюминия разрабатываемый в настоящее время хлоридный способ предполагает использование нерасходуемых анодов с выделением на них хлора [1]. Как показывает практика, в хлоридном расплаве, содержащем хлористый алюминий, при температуре 700°—800° графитовые материалы при их анодной поляризации разрушаются.

При контакте графита с алюминийсодержащим расплавом его разрушению способствует образование поверхностных соединений как продуктов внедрения щелочных металлов [2]. Хлорид алюминия, растворенный в расплавленном хлориде щелочных металлов, не взаимодействует с графитом при температуре выше 500°. При неизотермичности электролизной системы в зонах с пониженной температурой конструкционные элементы, выполненные из графита, вступают во взаимодействие с парами  $\text{AlCl}_3$  [3]. Свободный хлор катализирует взаимодействие графита с хлоридом, хлорируя входящие примеси [4]. Анодная поляризация графита способствует его разрушению вследствие выделения на нем хлора и возможного разряда кислородсодержащих соединений алюминия.

Цель данной работы — выяснить электрохимическую активность оксисоединений алюминия, накапливающихся в электролите в процессе работы электролизера. Нами было показано, что образование оксисоединений алюминия в хлоралюминатном расплаве при 730° подавляет

процесс катодного восстановления хлорида алюминия [5]. Для изучения их поведения при анодной поляризации графита снимали и анализировали вольт-амперные зависимости в потенциодинамических условиях. В качестве электролита использовали расплав  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$  при  $730^\circ$ . Electrodes графитовые. Потенциал фиксировали относительно свинцового электрода сравнения.

На рис. 1 представлены сравнительные вольт-амперные характеристики при анодной поляризации графитового электрода в расплавах

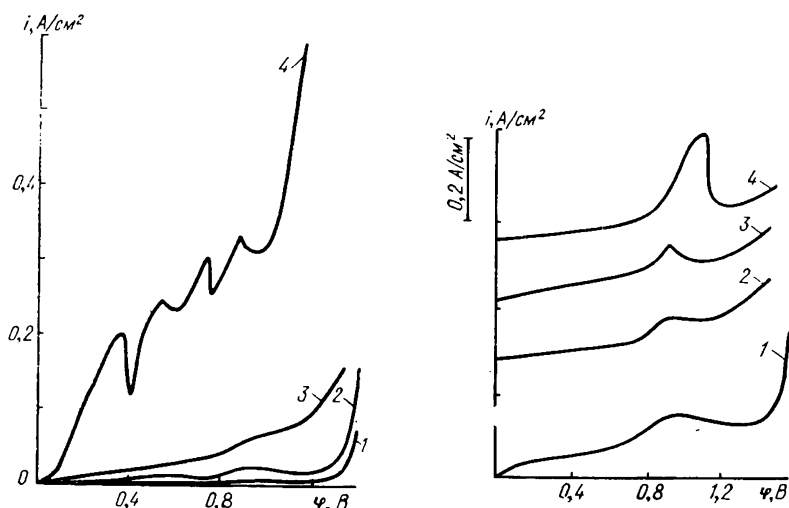


Рис. 1. Анодная поляризация графитового электрода в безводных расплавах  $\text{NaCl-KCl}$  (1),  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$  (2), без защитной атмосферы (3) и обводненного  $\text{NaOH}$  (4).

Рис. 2. Анодные вольт-амперные зависимости, снятые в расплаве  $\text{Na, K, Al/Cl}$ : 1 — на графите; 2—4 — на платине при концентрации  $\text{AlCl}_3$  2,3 и 6 вес. % соответственно

$\text{NaCl-KCl}$ ,  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$  в воздушной атмосфере или в обводненном  $\text{NaOH}$ . В первом случае единственным электродным процессом является разряд хлора при потенциале, соответствующем потенциалу хлорного электрода, измеренного относительно свинцового электрода сравнения. На анодных кривых, полученных в расплавах, содержащих  $\text{AlCl}_3$ , наблюдается подъем тока при 0,7 В. Присутствие кислорода воздуха над расплавом приводит к увеличению остаточного тока, начиная с 0,1 В. Введение же в расплав  $\text{NaOH}$ , идентичное его обводнению:  $2\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ , приводит к резкому подъему тока, соответствующему разряду  $2\text{O}^{2-} - 4e \rightarrow \text{O}_2$ . Следующие за подъемом тока осцилляции связаны с изменением поверхности анода, то есть его горением.

Таким образом, разряду оксисоединений, являющихся продуктом взаимодействия хлорида алюминия с кислородом и влагой воздуха, отвечает потенциал 0,1 В. На кривых наблюдается еще один процесс в области значения потенциала 0,7 В. Для уточнения его природы и исключения взаимодействия анодных продуктов с графитом были сняты кривые анодной поляризации в том же расплаве на платине (рис. 2). Для сравнения показана кривая анодной поляризации графита. Они отличаются величиной остаточного тока, характерного для расплава с оксисоединениями алюминия (см. рис. 1). Наблюдаемая анодная волна при потенциале 0,7 В зависит от концентрации хлорида алюминия. Кроме того, она симметрична катодной волне восстановления  $\text{AlCl}_3$  до алюминия [6]. В связи с этим можно предположить при анодной поляризации окисление и хлор-ионов, и  $\text{AlCl}_4^-$ . Это предположение косвенно подтверждают измерения импеданса хлорного электрода в расплаве  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$ , которые показали, что с увеличением концентрации хлорида алюминия увеличивается емкость двойного слоя,

что может быть связано с заменой части ионов  $\text{Cl}^-$  на более громоздкие комплексные ионы типа  $\text{AlCl}_4^-$  в ионной структуре двойного слоя [7].

Аналогичные предположения о существовании нескольких видов частиц, разряжающихся на аноде, были высказаны при измерении анодного перенапряжения разряда хлора на графите в системах  $\text{AlCl}_3\text{—LiCl—NaCl}$  и  $\text{AlCl}_3\text{—NaCl—KCl}$  [8].

1. *Harke G. J., Renner J.* Report of the electrolytic industries for the year 1977.—J. Electrochem. Soc., 1978, 125, N 11, p. 455—468.
2. *Рапопорт М. В.* Углеграфитовые межслойные соединения и их значение в металлургии алюминия.— М.: Цветметинформация, 1967.—65 с.
3. *Оксюзов В. А., Зотикова А. П.* Взаимодействие некоторых хлоридов с углеродистыми материалами.— Титан и его сплавы, 1961, вып. 5, с. 195—198.
4. *Rüdorf W., Zeller R.* Alkali-ammingraphitverbindungen.— Z. anorg. und allg. Chem., 1955, 282, N 1/6, S. 232—240.
5. *Делимарский Ю. К., Макогон В. Ф., Гриценко О. П.* Электрохимическое поведение окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при восстановлении алюминия из хлоридного расплава.— Укр. хим. журн., 1981, 47, № 3, с. 227—229.
6. *Делимарский Ю. К., Макогон В. Ф., Гриценко О. П.* Исследование катодного разряда алюминия из высокотемпературного хлоралюминатного расплава.— Там же, 1980, 46, № 2, с. 115—118.
7. *Импеданс* хлорного электрода в расплаве  $\text{NaCl—KCl—AlCl}_3$  / Буй Ван Хынг, Ю. В. Борисоглебский, М. М. Ветюков, С. Н. Першин.— Электрохимия, 1980, 16, № 10, с. 1529—1531.
8. *Zusa S., Herdlicka C., Terzi M.* Об электродных процессах в трех расплавленных смесях  $\text{AlCl}_3$ -хлорид щелочного металла.— In: III International conference on molten salt chemistry. Poland, 1979. p. 370—375.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 01.02.83