

ЭЛЕКТРОЛИЗ НИТРАТА НАТРИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Е. И. Ахумов, Н. А. Гончаров и Е. А. Езерова

Государственный Институт прикладной химии. Ленинград

1. Введение

Электролиз в неводных растворах в последнее время начинает привлекать большое число исследователей.¹ Причиной этого является то обстоятельство, что электрохимические процессы в водных растворах не всегда приводят к желательным результатам. Наоборот, во многих случаях невозможно провести путем электролиза ту или иную электрохимическую реакцию.

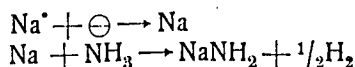
Объясняется это большой реакционной способностью воды, способностью ее взаимодействовать с анодными и катодными продуктами и давать вторичные явления и процессы на электродах.

Вследствие того, что после воды — наиболее универсальным и доступным растворителем является жидкий аммиак, обладающий рядом интереснейших свойств, то он оказался и лучше всех изученных из цикла неводных растворителей и привлек к себе особенное внимание электрохимиков.²

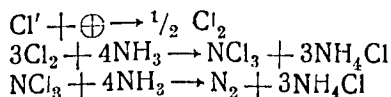
Аммиак является гидридом азота, вода — гидридом кислорода. Так как металлы имеют меньшее сродство к азоту, чем к кислороду, то в жидком аммиаке, в противоположность воде, можно вести электролиз сильно отрицательных металлов I и II групп.

В предыдущей работе³ был разобран электролиз растворов хлористого натрия в жидком аммиаке в ванне с диафрагмой, причем было показано, что процесс протекает с образованием амида натрия на катоде и хлора на аноде, образующего с газообразным аммиаком хлорид аммония и элементарный азот по следующей схеме:

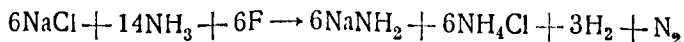
Катодный процесс:



Анодный процесс:



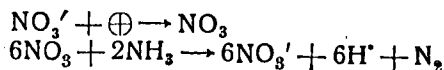
Суммарно:



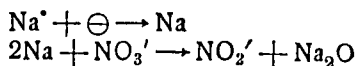
Вследствие того, что хлористый натрий имеет незначительную растворимость в жидком аммиаке,⁴ вполне естественной явилась мысль об аналогичном электролизе с другой, более растворимой натриевой солью в жидком аммиаке, а именно нитратом натрия.

Этот процесс изучался в последнее время японскими учеными Камеяма и Мори.⁵ Электролиз велся без диафрагмы на платиновых электродах при температуре — 40—47° с плотностью тока 0,1 А/см². Теория электролиза трактуется авторами следующим образом:

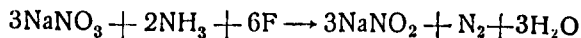
Анодный процесс:



Катодный процесс:



Суммарно:



Иначе должен протекать электролиз в ванне с диафрагмой. В этом случае не будут смешиваться анодные и катодные продукты и не произойдет реакции нейтрализации.

2. Система NaNO_3 — NH_3

Для проведения электролиза является необходимым знание свойств бинарной системы нитрат натрия—жидкий аммиак.

а) Растворимость

Полная кривая растворимости NaNO_3 в NH_3 еще не исследована.

В литературе имеются лишь отрывочные данные, полученные для некоторых температур.

Нитрат натрия легко растворяется в жидком аммиаке.⁶ При низких температурах наблюдается излом на кривой растворимости,⁷ объяснение которого видят в образовании аммиаката. При более высоких температурах нитрат натрия десольватирован.

Литературные данные по растворимости NaNO_3 в NH_3 сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1
Растворимость в системе NaNO_3 — NH_3

$t^\circ \text{C}$	$100 \text{ см}^3 \text{ NH}_3$	100 г NH_3	Автор
—50,5	47,3		P. Scherer ⁹
—49,0	50,3		
—48,0	52,3		
—47,5	53,3		
—47,6	53,8		
—48,0	58,5		
—48,2	59,0		
—50,2	59,9		
—48,6	61,2		
—49,8	63,1		
—33,5	60	97,6	E. Franklin ¹⁰
+25	—		H. Hunt ¹¹

б) Удельный вес

Удельный вес растворов NaNO_3 в NH_3 был исследован⁸ при —33,5°, при разных концентрациях (или молекулярных разбавлениях). В табл. 2 даны уд. вес при температуре —33,5°. Вследствие большой растворимости в жидком аммиаке для концентрированных растворов уд. вес достигает больших значений, превышающих удельный вес растворителя на 39—40%.

с) Упругость паров

Упругость паров, насыщенных растворов NaNO_3 в NH_3 , была изучена в Японии^{14, 15} в температурном интервале от —35° до —6,3°. Мы продолжили его исследование до +30°. Для этой цели мы применяли лабораторный автоклав,

имеющий мешалку для перемешивания раствора, карман для термометра и манометр.

Наши данные, нанесенные на диаграмму (рис. 1), дают плавную кривую и имеют хорошую сопряженность с кривой, построенной по литературным данным.

ТАБЛИЦА 2

Удельный вес растворов в системе
 $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_3$

$t^\circ = -33,5^\circ$

v mol	$z \text{ NaNO}_3$	d	Автор
	100 cm^3 раствора		
0,2233	38,1	0,9479	Fitzgerald ¹²
0,5079	16,7	0,8136	
0,9340	9,08	0,7559	
1,329	6,38	0,7322	
2,072	4,11	0,7144	
3,785	2,24	0,6980	
7,907	1,07	0,697	
14,53	0,59	0,6867	Комаров ¹³
	0	0,6820	

ТАБЛИЦА 3

Упругость паров в системе $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_3$

$t^\circ \text{ C}$	P раствора		$P \text{ NH}_3$		ΔP		Примечание
	мм Hg	At	мм Hg	At	мм Hg	At	
— 35,0	325	0,428	699	—	374	0,492	Kameyama и Jogi ^{14, 15}
— 30,7	400	0,527	867	—	467	0,613	
— 26,0	500	0,658	1086	—	586	0,772	
— 22,1	600	0,788	1300	—	700	0,992	
— 16,7	760	1,00	1649	—	889	1,171	
— 15,6	800	1,052	1729	—	929	1,223	
— 10,5	1000	1,315	2139	—	1139	1,50	
— 6,3	1200	1,578	2533	—	1333	1,755	
0	—	2,20	—	4,25	—	2,05	Данные авторов
4	—	2,65	—	4,92	—	2,27	
13	—	3,63	—	6,74	—	3,11	
16	—	4,20	—	7,40	—	3,20	
20	—	4,95	—	8,48	—	3,53	
25	—	6,05	—	9,94	—	3,89	
30	—	6,85	—	11,55	—	4,70	

д) Электропроводность

Растворы NaNO_3 в NH_3 имеют хорошую электропроводность. Данные, полученные Франклином (табл. 4) и Моносоном и Плесковым ²⁰ (табл. 5) для растворов различных концентраций или разбавлений, это подтверждают.

Электропроводность насыщенных растворов NaNO_3 в NH_3 при разных температурах и давлениях не была известна и нами изучается впервые.

ТАБЛИЦА 4

Электропроводность растворов NaNO_3 в NH_3
 $t^\circ = -33,5^\circ$

v mol	c mol	μ	$\kappa^{1/2}$	Примечание
0,1368	7,30	11,86	0,0835	Franklin ¹⁸
0,5060	1,98	68,20	0,1350	
1,164	0,858	84,4	0,0725	
2,333	0,428	91,1	0,0389	
9,59	0,106	102,8	0,0120	
18,80	0,085	113,1	0,0096	Kraus u. Bray ¹⁹
∞	0	301	0	

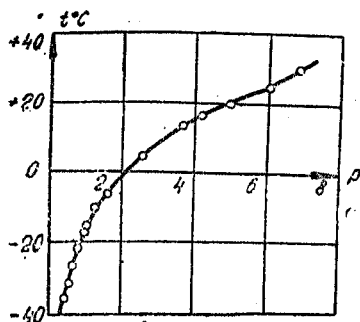


Рис. 1. Упругость паров растворов $\text{NaNO}_3\text{—NH}_3$.

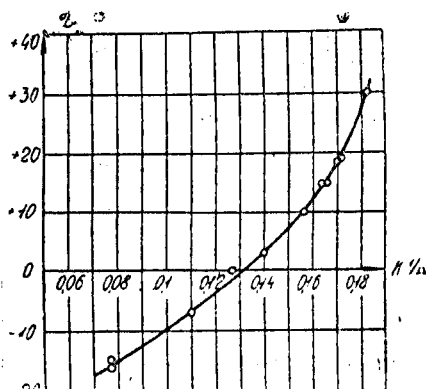


Рис. 2. Удельная электропроводность растворов $\text{NaNO}_3\text{—NH}_3$.

Для исследования мы применяли прибор для измерения электропроводности погружательного типа с черненными электродами с электроемкостью порядка $0,25 \text{ см}^{-1}$. Прибор помещался в стеклянном стакане в стальной автоклав. В стакане находился раствор нитрата натрия в жидком аммиаке и избыточная твердая фаза. Для перемешивания служила легкая хромированная мешалка. Давление измерялось по манометру, температура фиксировалась термометром, опущенным в карман автоклава. Измерение электропроводности производилось по обычной схеме мостика Витстона при помощи телефона.²² Электроемкость прибора устанавливалась по стандартному водному раствору KCl.

Экспериментальные данные представлены в табл. 6 и изображены на рис. 2. В таблице приведены температура, удельная электропроводность насыщенных растворов и упругость их паров.

Кривая электропроводности насыщенных растворов NaNO_3 в NH_3 имеет возрастающую с температурой функцию. При этом электропроводность растворов велика, имея тот же порядок, что и электропроводность NaNO_3 в водных растворах. Так, при 18° 30% водный раствор NaNO_3 имеет удельную электропроводность равной 0,1606,²³ тогда как насыщенный раствор NaNO_3 в NH_3 при 19° имеет удельную электропроводность равной 0,1716.

Изучение электропроводности NaNO_3 в NH_3 показало, что насыщенные растворы нитрата натрия имеют проводимость, вполне достаточную для ведения процесса электролиза. Потери энергии на сопротивление раствора меньше, чем в водных растворах.

ТАБЛИЦА 5

Электропроводность растворов
 NaNO_3 в NH_3 , $t^\circ = -40^\circ$

ν	μ	Примечание
9,683	97,0	А. М. Моносзон и В. А. Плесков ²¹
18,10	106,3	
36,84	120,8	
74,11	139,0	
157,4	164,0	
314,2	184,0	
662,4	213,8	
1348	236,6	
2730	255,2	
5505	269,2	
11380	279,4	
23110	285,8	
46390	289,2	
93370	291,2	
∞	300	

ТАБЛИЦА 6

Электропроводность насы-
 щенных растворов
 NaNO_3 в 4 NH_3

$t^\circ \text{ C}$	$P_{\text{Лт}}$	α	Примечание
— 16	1,02	0,0768	Данные авторов
— 15	1,10	0,0768	
— 7	1,60	0,1107	
0	2,20	0,1269	
3	2,50	0,1400	
10	3,10	0,1565	
15	4,08	0,1645	
15	4,08	0,1653	
19	4,85	0,1716	
19	4,85	0,1706	
30	6,85	0,1776	

3. Схема электролиза

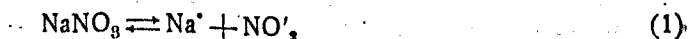
Электролиз растворов нитрата натрия в жидком аммиаке проводился в открытой ванне под атмосферным давлением при температуре от -20 -30° .

В стеклянный стакан помещался стаканчик из асбеста или обожженной глины, служившей диафрагмой для разделения анодного и катодного пространств ванны. В пористом стаканчике находился угольный анод Ачесоновской марки. Снаружи диафрагма была окружена катодом из листового железа, свернутого в виде цилиндра. Электролиз велся с насыщенными растворами. Напряжение на ванне держалось от 3 до 6 В. Во время процесса электролиза в анодном и катодном пространствах наблюдалось большое выделение газов. На железном катоде оседал белый осадок, опадавший в течение электролиза на дно ванны. Анализ осадка показал в нем присутствие амида натрия, едкого натра и небольшого количества металлического натрия. Течение процесса электролиза контролировалось анализами анолита и католита. Анализ католита показал присутствие в нем нитрата натрия и следов нитрита натрия. Нитрит натрия определялся по реакции его с мочевиной в присутствии концентрированной серной кислоты. Нитрат натрия — по взаимодействию с дифениламиноном. В анолите были найдены нитраты аммония и натрия.

Первый обнаруживался возгонкой солей при слабом нагревании. Второй — в остатке дифениламиновой реакцией на ион азотной кислоты.

Таким образом было доказано, что процесс электролиза нитрата натрия в жидком аммиаке протекает с образованием амида натрия на катоде и нитрата аммония — на аноде.

Теория электролиза нитрата натрия представляется нам следующим образом: нитрат натрия в аммиачном растворе находится в состоянии диссоциации:



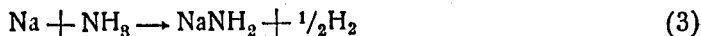
При электролизе у катода собираются ионы натрия, у анода — анион азотной кислоты. Разряд ионов на электродах и взаимодействие их с растворителем и представляет собой катодный и анодный процессы.

4. Катодный процесс

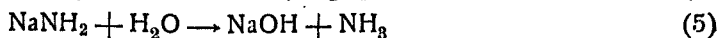
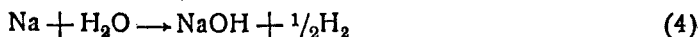
Разряд иона натрия на катоде:



дает металлический натрий, который растворяется в жидком аммиаке и реагирует с ним, образуя амид натрия по схеме:



В присутствии воды в растворе, даже в незначительном количестве, происходят реакции образования едкого натра или непосредственно из натрия, или путем разложения амида натрия:



Едкий натр в жидком аммиаке не растворяется и оседает на дно ванны.

Таким образом, для осуществления процесса, выраженного (3) реакцией, необходимо иметь совершенно обезвоженный аммиак. В этом заключается успех электролиза.

Для осушения жидкого аммиака можно применять колонны с негашеной известью и с некоторым количеством амида натрия.

Итак, в результате катодного процесса получают амид натрия и водород. Амид натрия образуется на катоде в виде белого кристаллического осадка, не растворимого в жидком аммиаке, оседающего на дно электролизера.

Электролитический амид натрия содержит в качестве примесей едкий натр, если процесс ведется с плохим жидким аммиаком; металлический натрий, в случае больших плотностей тока при электролизе, когда разряжающийся на катоде ион натрия не успевает реагировать с аммиаком по (3) схеме; наконец, нитрат натрия в увлеченном осадном катодите. Для очищения амида натрия надо применять промывку его осушенным жидким аммиаком. При этом отмывается нитрат натрия, и металлический натрий реагирует с аммиаком до амида натрия.

Электролиз надо вести с железными катодами, так как железо и покрывающая пленка его окислов служит катализатором для превращения металлического натрия в амид его. Наконец, повышенная температура также этому содействует.

5. Анодный процесс

Константа диссоциации жидкого аммиака ²⁴ значительно меньше, чем у воды, и имеет при -50° величину равной $1,9 \cdot 10^{-25}$.

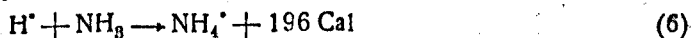
Таким образом, в растворе аммиак диссоциирует на ионы:



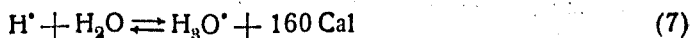
аналогично процессу в воде:



Ион водорода имеет сродство к аммиаку:



обуславливающую большую сольватизацию иона водорода в аммиаке, чем в воде:



Действительно, ион аммония в аммиачных растворах является весьма прочным и устойчивым.

Таким образом, принимая во внимание (6) и (7) уравнения, диссоциацию жидкого аммиака следует написать по схеме:

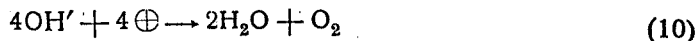


и аналогично для воды:



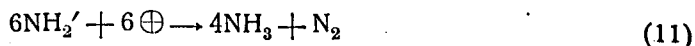
Относительно амидного иона NH_2^- , являющегося аналогом гидроксид-иона OH^- , этого сказать нельзя. Он является, наоборот, менее устойчивым и склонен к разложению на аноде.

Разряд иона гидроксид-иона происходит по схеме:



т. е. образуется вода и выделяется свободный кислород.

Аналогично происходит процесс разряда иона амида NH_2^- в жидком аммиаке:



т. е. с образованием аммиака и выделением азота.

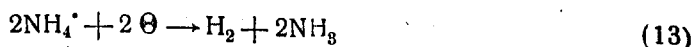
Кроме того в анолите у анода собираются ионы NO_3^- . Однако вследствие того, что они вероятно в жидком аммиаке очень устойчивы, и происходит в первую очередь разряд менее прочных ионов NH_2^- по (11) реакции. Действительно среди выделяющихся анодных газов обнаружен азот.

Итак, в результате анодного процесса образуется нитрат аммония из ионов:



Сольватизированный ион водорода, неся положительный заряд, увлекается током к катоду.

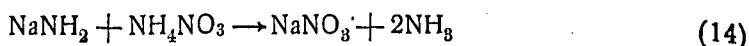
Если он сможет дойти до катода, то здесь он разряжается по следующей схеме:



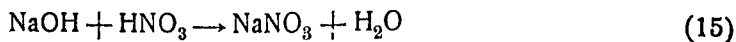
т. е. выделяется водород.

Однако, если перенапряжение водорода достаточно велико, что и имеет вероятно место на железном катоде, то происходит в первую очередь разряд иона натрия со вторичным выделением водорода. По разряде ионов Na , разряжаются ионы NH_4^+ по (13) схеме с первичным выделением водорода.

Так как нитрат аммония в жидком аммиаке является кислотой, а амид натрия — щелочью, то естественной явилась мысль о диафрагме, чтобы воспрепятствовать взаимодействию анодных и катодных продуктов по реакции:

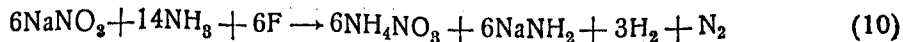


являющейся фракцией нейтрализации в аммиачной среде; аналогично процессу в водных растворах:



Отсюда становится понятным, что правильное течение электролиза может обеспечить 1) диафрагма, препятствующая диффузии ионов азотной кислоты из анодного пространства в катодное и 2) небольшая концентрация нитрата аммония в анодном пространстве, что может быть достигнуто в ванне проточного типа с непрерывным поступлением католита и отводом анолита.

Таким образом, если суммировать анодный и катодный процессы, протекающие на электродах во время электролиза, то последний можно представить такой электрохимической реакцией:



т. е. для получения грамм-молекулы NaNH_2 следует затратить 1 фараду или 26,8 Ah.

При этом в качестве побочных продуктов получают: раствор нитрата аммония в жидком аммиаке и электролитические газы — смесь азота и водорода с точным стехиометрическим соотношением их, отвечающим аммиаку.

6. Напряжение разложения

При исследовании электролиза является необходимым знание напряжения разложения. Напряжение разложения теоретически вычисляется по формуле Гиббса-Гельмгольца:

$$E = \frac{Q}{23063 \cdot n} + T \frac{dE}{dT},$$

где Q — тепловой эффект электрохимической реакции, n — число эквивалентов, T — абсолютная температура.

Опуская вследствие незначительности температурный коэффициент, получаем формулу Томсона:

$$E = \frac{Q}{23063 \cdot n},$$

справедливую лишь в первом приближении.

Нами были проделаны вычисления напряжения разложения раствора нитрата натрия в жидком аммиаке, исходя из теплового эффекта суммарной реакции электролиза, вычисленного по закону Гесса из элементарных реакций по нижеследующим схемам:

I. Расчет напряжения разложения по схеме, выраженной (16) формулой. Теплоты образования из элементов веществ системы до электролиза Q_1 :

$$\begin{array}{l} 6 \text{ NaNO}_3 \text{ тв.: } 110\,700 \cdot 6 = +664\,200 \text{ кал.} \\ 14 \text{ NH}_3 \text{ жидк.: } 16\,100 \cdot 14 = +225\,400 \text{ „} \\ \text{растворение NaNO}_3 \\ \text{в NH}_3 - 5400 \cdot 6 = -32\,400 \text{ „} \\ \hline \text{Итого } Q_1 = 857\,200 \text{ кал.} \end{array}$$

теплоты образования из элементов веществ системы, после электролиза Q_2 :

$$\begin{array}{l} 6 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \text{ тв.: } 88\,600 \cdot 6 = +531\,600 \text{ кал.} \\ \text{растворение} \\ \text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 \text{ в NH}_3 - 6\,780 \cdot 6 = -40\,680 \text{ кал.} \\ 6 \text{ Na} \cdot \text{NH}_3 \text{ тв.: } 32\,100 \cdot 6 = +192\,600 \text{ „} \\ \hline \text{Итого } Q_2 = 683\,520 \text{ кал.} \end{array}$$

Разность между тепловыми эффектами

$$Q = Q_2 - Q_1,$$

равная

$$Q = 173\,680 \text{ кал.,}$$

должна быть эквивалентна электрической энергии, откуда напряжение разложения вычисляется равным:

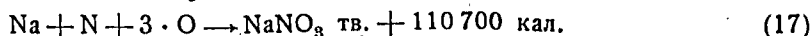
$$E_1 = \frac{173\,680}{6 \cdot 23\,063} = 1,26 \text{ V.}$$

Эта величина напряжения разложения является минимальной, так как здесь учтены тепловые эффекты вторичных процессов, происходящих на электродах.

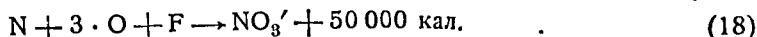
II. Произведем расчет максимального напряжения разложения.

Для этого необходимо учесть теплоту основного процесса без побочных или вторичных реакций.

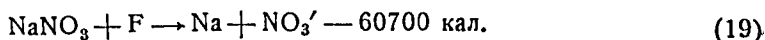
Теплота образования NaNO_3 из элементов равна



Далее, известно, что теплота образования аниона NO_3' из элементов равна



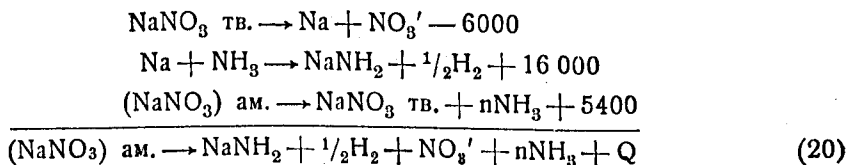
Откуда легко найти, что тепловой эффект разложения NaNO_3 на Na' и No'_3 вычисляется по схеме:



Напряжение разложения, отвечающее этой электрохимической реакции, вычисляется равным:

$$E_2 = \frac{60\,700}{23\,063} = 2,63 \text{ V.}$$

III. Если учесть теплоту растворения NaNO_3 в NH_3 и теплоту образования NaNH_2 , то результат будет иным:



где $Q = -39\,300$ кал., откуда напряжение разложения находится по формуле Томсона:

$$E_3 = \frac{39\,300}{23\,063} = 1,71 \text{ V.} \quad (25)$$

Экспериментально потенциалы разложения NaNO_3 в NH_3 изучались²⁵ с 0,1 н. растворами при температуре около -40° . При этом были получены потенциалы разложения для трех процессов:

первый процесс — 1,50 — 1,56 V,
второй процесс — 1,60 — 1,74 V,
третий процесс — 2,66 V.

Объяснение этих процессов можно видеть в тех реакциях, по тепловым эффектам которых были вычислены напряжения по формуле Томсона.

Потенциал разложения первого процесса 1,50—1,56 V соответствует вероятно процессу, представленному I схемой, напряжение разложения которого равно 1,26 V и является минимальным.

Потенциал разложения второго процесса 1,60—1,74 V и отвечает процессу образования амида натрия по III схеме, напряжение разложения которого вычислено равным 1,71 V.

Потенциал разложения третьего процесса 2,66 V и в точности соответствует максимальному напряжению разложения NaNO_3 , представленному III схемой и вычисленному равным 2,63 V.

Таким образом при различных напряжениях на зажимах ванны процесс электролиза NaNO_3 будет протекать по-разному. Для получения NaNH_2 следует применять малые плотности тока на катоде и напряжение 1,70—2,0 V. При работе с большими плотностями тока и с повышенным напряжением необходимо вероятно вести процесс с вращающимся катодом и перемешиванием католига для того, чтобы выделяющийся на катоде натрий не осаждался на электроде плотным слоем,

а приходил в соприкосновение с аммиаком и реагировал по (3) схеме до амида натрия.

7. В ы в о д ы

1. Сделан обзор всего известного в литературе материала, относящегося к исследованию двойной системы $\text{NaNO}_3 - \text{NH}_3$.

2. Изучена упругость паров насыщенных растворов NaNO_3 в NH_3 в температурном интервале от 0° до $+30^\circ$.

3. Изучена электропроводность насыщенных растворов NaNO_3 в NH_3 в температурном интервале от -16° до $+30^\circ$.

4. Проведены лабораторные опыты по электролизу раствора NaNO_3 в NH_3 в ванне с диафрагмой, разделявшей катодное и анодное пространства.

5. Разработана теория процесса электролиза раствора NaNO_3 в NH_3 и показано течение анодного и катодного процессов на электродах.

6. Подсчитано напряжение разложения NaNO_3 в аммиачном растворе для различных вариантов процесса электролиза.

7. Теоретическое изучение электролиза раствора NaNO_3 в NH_3 показало, что, вероятно, этот процесс может иметь серьезное практическое значение как промышленный метод получения амида натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Walden, Elektrochemie nicht-wäss. riger Lösungen. — 2. А. И. Штенштейн Сжиженные газы как растворители, ИХТИ, Лгр. 1934. — 3. Z. Elektroch. № 2 (1935). — 4. Patscheke, Z. phys. Ch. 340 (1933). — 5. J. Soc. Chem. Ind. Japan 37, 167 (1934). — 6. Franklin u. Kraus, Am. Chem. J. 20, 820 (1898). — 7. Scherer, J. Am. Soc. 51, 3694 (1931). — 8. Fitzgerald, J. phys. Ch. 69, 272 (1910). — 9. Scherer, l. c. — 10. Franklin, Z. phys. Ch. 69, 272 (1910). — 11. Hunt, J. Am. Soc. 34, 3509 (1932). — 12. Fitzgerald, l. c. — 13. Комаров, Справ. табл. по холодно. технике. — 14. J. Soc. Chim. Ind. Japan 31, 272. — 15. J. Soc. Chim. Ind. Japan 34, 173, 13. — 16. Kameyama u. Jagi, l. c. — 17. Kameyama, l. c. — 18. Z. phys. Ch. 69, 285 (1909). — 19. J. Am. Soc. 35, 1335 (1913). — 20. Z. phys. Ch. 156, 177 (1930); И. физ. хим., т. III, вып. 2—3, 226 (1932). — 21. L. c. — 22. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1916. — 23. Kohlrausch u. Holborn, l. c. — 24. V. A. Pleskow und A. M. Monossonn, Acta Physicochimica USSR, Vol. 1, № 5, 726 (1935). — 25. А. И. Заславский, Е. И. Езерова и И. Л. Эттингер, Отчет ГИПХа № 86, 1934 г., стр. 120—124.

Поступило в Редакцию
11 мая 1935 г.