

Посвящается нашему учителю академику **Владимиру Александровичу Кистяковскому**.

ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

статья I

Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев*

Гос. ин-т прикладной химии, Ленинград

Электролиз хлорида натрия в водных растворах является наиболее разработанным вопросом прикладной электрохимии. Громадное количество хлорных заводов проводит этот электролиз самыми разнообразными методами. Так как жидкий аммиак после воды является наиболее доступным и универсальным растворителем, то естественно возникла мысль об электролизе такого доступного продукта как хлорид натрия и в аммиачных растворах¹.

Аммиачные растворы ионогенны и имеют хорошую электропроводность². Вопросу об электролизе в аммиаке посвящена обширная литература как оригинальная, так и обзорная³. В жидком аммиаке велось главным образом электроосаждение различных металлов и разрабатывались также и другие вопросы прикладной электрохимии, как, например, электросинтез⁴ органических соединений.

Аммиак является гидридом азота, а так как металлы имеют меньшее сродство к азоту, чем к кислороду, то в жидком аммиаке, в противоположность воде, кроме легко осаждаемых металлов от платины до цинка, можно вести получение сильно отрицательных металлов I и II групп.

Как известно, в аммиаке растворимы щелочные, некоторые щелочноземельные металлы и ряд интерметаллических соединений. При электролизе интерметаллических соединений, например NaPb_2 , на катоде выделяется натрий, а на аноде свинец⁵. Из электроосаждений других металлов чрезвычайно интересным является получение бериллия⁶.

Система $\text{NaCl} - \text{NH}_3$

Двойная система хлорид натрия — жидкий аммиак относится несомненно к числу интереснейших безводных систем. Эта система в настоящее время обратила на себя внимание многих исследователей, которые подошли к ее изучению с разных сторон с целью построения диаграммы „состав — свойство“⁷.

Для проведения электролиза хлорида натрия в жидком аммиаке знание всех свойств данной системы является необходимым, так как электролиз основывается на особенностях системы.

а) Растворимость в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$. Растворимость хлорида натрия в жидком аммиаке также была проверена в нашей лаборатории⁸, причем наши данные совпадают с литературными. Растворимость⁷ дана в табл. 1 и изображена на рис. 1.

Как видно из диаграммы, кривая растворимости NaCl в NH_3 имеет острый максимум при температуре — 9,4°, соответствующий концентрации раствора

* Кристаллооптический анализ выполнен инженером М. П. Головковым. В экспериментальной части электролиза принимал участие студ. Н. А. Гончаров.

ТАБЛИЦА 1
Растворимость в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$
(данные Patscheke)

$T^\circ \text{C}$	C в вес. %	Примечание	$T^\circ \text{C}$	C в вес. %	Примечание
-28,8	4,224		2,1	10,55	
-20,2	7,208		4,5	9,609	
-15,2	10,55		8	8,506	
-9,9	14,65		11	7,54	
-9,4	15,40	Максимум	12,3	7,208	
-8,5	16,27	Пересыщен. раствор	13	6,923	
-9,5	15,37	" "	15,9	6,206	
-11,5	16,26	" "	24,9	4,224	
-6	13,84	" "	32	2,97	
0	11,52	" "	43	1,763	

ТАБЛИЦА 2
Упругость в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$
(Данные Абэ и Хара)

$T^\circ \text{C}$	ΔP в мм Hg	P в атм.	Твердая фаза
-23	22	1,611	$\text{NaCl} \cdot 5 \text{NH}_3$
-18	40	1,998	"
-13	71	2,443	"
-11,5	85	2,588	"
-11	90	2,637	"
-10	101	2,737	"
-8,5	105	2,912	NaCl
-5	105	3,364	"
0	104	4,101	"
5	97	4,962	"
10	95	5,944	"
15	93	7,066	"
20	92	8,337	"
25	85	9,783	"
30	84	11,402	"

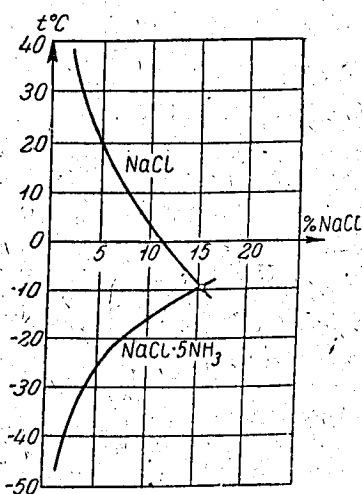


Рис. 1. Двойная система $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ (жидк.).

ТАБЛИЦА 3
Электропроводность разбавленных растворов NaCl в NH_3 . $T^\circ = -33^\circ$

V	% (Вальден)	% (Авторы)
66,3	0,00185	0,00178
130,2	0,00110	0,00100
258,5	0,00066	0,00061

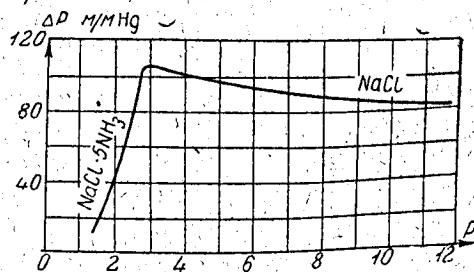


Рис. 2. Упругость в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ (жидк.).

15,4 вес. % NaCl. При более высоких температурах кривая растворимости, отвечающая твердой фазе NaCl, быстро падает, и уже при $+40^\circ$ растворимость составляет менее 2%. При температурах ниже максимума раствор находится в равновесии с твердой фазой сложного состава — пентааммиакатом хлорида натрия $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$. Эта ветвь кривой растворимости также убывает с понижением температуры и при -50°C растворимость составляет около 1%. Таким образом наибольший технический интерес представляют растворы NaCl в NH_3 в интервале температур от -15° до $+5^\circ$, что соответствует концентрации 10—15—10 вес. % NaCl. Предпочтительнее иметь растворы, находящиеся в равновесии с NaCl, в виде значительно большего удельного объема осадка у твердой фазы состава $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$, чем у NaCl. Кроме того, низкие температуры нежелательны по экономическим соображениям.

б) Упругость растворов в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$. Упругость насыщенных растворов хлорида натрия в жидком аммиаке была изучена в Японии⁹. Экспериментальные данные представлены в табл. 2 и изображены на рис. 2.

Нами были проверены только некоторые точки при максимуме растворимости, причем наблюдалось совпадение с литературными данными.

Кривая упругости насыщенных растворов имеет такой же вид, как и кривая растворимости. На кривой наблюдается максимум понижения давления, отвечающий точке наибольшей растворимости. Максимальное понижение давления составляет 0,14 атм. На рис. 2 для сравнения приведена кривая упругости насыщенных паров жидкого аммиака.

Из обзора этих данных мы приходим к заключению, что понижение упругости паров жидкого аммиака растворенным в нем хлоридом натрия — весьма незначительное. При -10° это понижение составляет около 5% (от упругости аммиака) и затем быстро падает в обоих направлениях до 1,5% при $+20^\circ$ и 1,8% при -23° . Таким образом, при электролизе это понижение давления может не учитываться, и аппаратуру следует поэтому рассчитывать по упругости насыщенных паров жидкого аммиака.

в) Электропроводность растворов в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$. Электропроводность растворов хлорида натрия в аммиаке была изучена лишь при небольших концентрациях NaCl¹⁰. Нами были проверены эти данные, причем получилось небольшое расхождение. Цифры для сравнения представлены в табл. 3, где приведена удельная электропроводность для разных степеней разбавления растворов.

Электропроводность концентрированных растворов NaCl в NH_3 нами была изучена впервые.

Для исследования мы применяли прибор для измерения электропроводности погружательного типа с черненными платиновыми электродами, с электроемкостью порядка $0,25 \text{ см}^{-1}$. Прибор помещался в стеклянном стакане в стальной автоклав. В стакане находился раствор хлорида натрия в аммиаке и избыточная твердая фаза NaCl. Для перемешивания раствора служила легкая хромированная мешалка. Точка максимальной растворимости NaCl в NH_3 достигалась изотермически в течение 6 час. Электропроводность на ветвях кривой NaCl и $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$ определялась политермическим методом. Давление измерялось по манометру, температура фиксировалась термометром, опущенным в карман автоклава. Измерение электропроводности производилось на обычной схеме мостика Уитстона при помощи телефона¹¹. Электроемкость прибора устанавливалась по стандартному раствору хлорида калия.

Экспериментальные данные представлены в табл. 4 и изображены на рис. 3. В таблице приведена удельная электропроводность насыщенных растворов и упругость их паров.

Как видно из рис. 4, кривая электропроводности насыщенных растворов NaCl в NH_3 повторяет конфигурацию кривых растворимости и понижения упругости растворов. Кривая состоит из двух ветвей, пересечение которых дает острый максимум, отвечающий наибольшей растворимости NaCl. Ветвь кривой, соответствующая твер-

дой фазе $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$, имеет большой угловой коэффициент. Наоборот, другая ветвь, находящаяся в равновесии с твердой фазой NaCl , имеет более плавное падение. Максимальная удельная электропроводность насыщенного раствора составляет 0,145, т. е. является величиной одного и того же порядка, как и для водных растворов NaCl : при 18° 15% раствор NaCl в воде имеет удельную электропроводность 0,164¹¹.

Изучение электропроводности NaCl в NH_3 показало, что насыщенные растворы хлорида натрия имеют электропроводность, вполне достаточную для ведения электролиза. Потери энергии на сопротивлении раствора не превышают таковую в водных растворах.

Напряжение разложения

При изучении электролиза необходимым является знание того напряжения, которое надо приложить на зажимы ванны, чтобы вызвать процесс электролиза. Эта минимальная величина потенциала называется напряжением разложения.

Напряжение разложения теоретически возможно подсчитать по формуле Гиббса — Гельмгольца:

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

где Q — тепловой эффект электрохимической реакции,

n — число эквивалентов,

T — абсол. температура.

Опуская температурный коэффициент, ввиду незначительности его величины

Рис. 3. Электропроводность растворов в системе $\text{NaCl} - \text{NH}_3$ (жидк.)

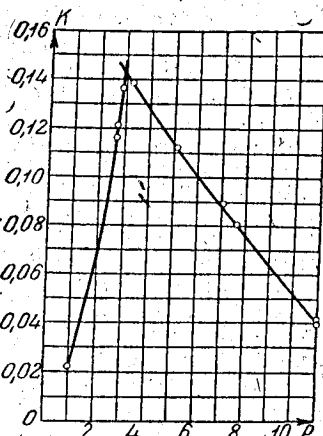


ТАБЛИЦА 4

Электропроводность насыщенных растворов NaCl в NH_3

Р	κ	Примечание
1	0,0221	Максимум электропроводности
2,65	0,1159	
2,70	0,1207	
2,90	0,1357	
2,95	0,1435	
3,30	0,1385	
5,2	0,1121	
6,0	0,1101	
6,0	0,0993	
7,0	0,0899	
7,6	0,0802	
11	0,4113	

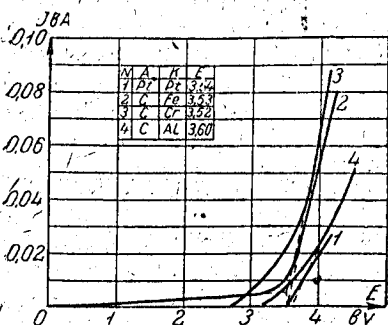


Рис. 4. Потенциал разложения.

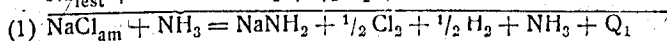
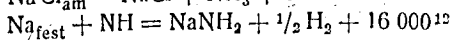
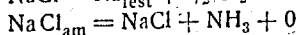
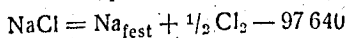
($\frac{dE}{dT}$ для водных растворов составляет $(2 + 10) 10^{-4}$ вольт на 1°), получаем Формулу Томсона:

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

Эта формула, теоретически справедливая лишь в первом приближении, на практике дает хорошие результаты, если придерживаться тех же условий при проведении эксперимента по определению потенциала разложения, какие будут в практической ванне при ведении электролиза.

Нами были проделаны вычисления напряжения разложения аммиачного раствора хлорида натрия по формуле Томсона, исходя из теплового эффекта суммарной реакции электролиза, вычисленной по закону Гесса из элементарных реакций. Расчет произведен по схемам:

1. Точка равновесия $\text{NaCl} + \text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$

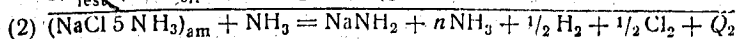
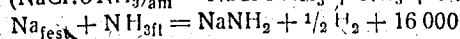
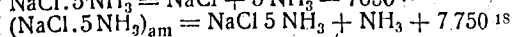
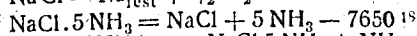
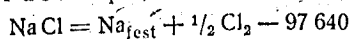


Суммарная реакция (1) имеет тепловой эффект $Q_1 = 81\,640 \text{ Cal}$.

Расчет по формуле Томсона дает минимальное напряжение разложения в вольтах:

$$E_1 = \frac{81\,640}{23\,063} = 3,51 \text{ вольта.}$$

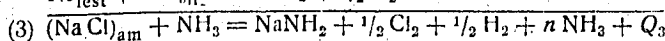
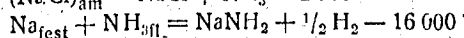
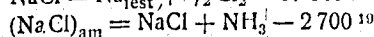
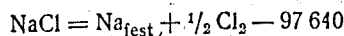
2. Растворы, находящиеся в равновесии с $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$



Суммарная реакция (2) имеет тепловой эффект $Q_2 = 81\,540 \text{ Cal}$, откуда расчет по формуле Томсона дает напряжение разложения

$$E_2 = \frac{81\,540}{23\,063} = 3,53 \text{ вольта.}$$

3. Растворы, находящиеся в равновесии с NaCl



Суммарная реакция (3) имеет тепловой эффект $Q_3 = 84\,340 \text{ Cal}$, откуда напряжение разложения вычисляется равным

$$E_3 = \frac{84\,340}{23\,063} = 3,65 \text{ вольта.}$$

Для проверки теоретического расчета напряжения разложения E_1 нами было поставлено экспериментальное определение напряжения разложения.

Для опытов мы пользовались схемой Леблана с добавлениями Нернста¹³. Платиновые электроды — большая пластинка и маленькое острие — погружались в раствор известной концентрации. В схему включался точный гальванометр и источник постоянного тока. На зажимах электродов задавалось напряжение и фиксировалась сила тока. Затем строилась кривая зависимости силы тока от напряжения. Кривая обычно состоит из двух ветвей, имеющих плавное сопряжение. Точка пересечения продолжений обеих кривых соответствует напряжению разложения.

Опыты по определению потенциала разложения насыщенного раствора хлорида натрия в жидком аммиаке производились при -33° (под атмосферным давлением с различными электродами). Экспериментальные данные представлены в табл. 5 и изображены на рис. 4.

Из данных следует, что напряжение разложения на платиновых электродах определяется в 3,54 вольта и полностью совпадает с теоретически вычисленным минимальным напряжением по формуле Томсона. Потенциал разложения на электродах уголь (анод) и железо (катод) также соответствует этой величине, что, практически очень важно.

Необходимо отметить еще одно важное обстоятельство. При электролизе хлорида натрия в аммиачном растворе с графитовым катодом наблюдалось энергичное разрушение электрода, растрескивание и осыпание кусочков графита, что, по всей вероятности, объясняется условиями смачиваемости при выделении водорода, большим электродным потенциалом и перенапряжением.

В настоящее время нами ведутся более детальные исследования как электропроводности, так и потенциалов разложения при различных условиях.

Схема электролиза

Аппаратом для электролиза в условиях нашего опыта служил стальной автоклав, рассчитанный на 25 атм. Схема установки показана на рис. 5. Корпус автоклава являлся катодом, в центре его находился графитовый анод, Ачесоновской марки, окруженный асбестовой диафрагмой, разделяющей анодное и катодное пространства.

ТАБЛИЦА 5

Потенциал разложения раствора

NaCl в NH₃
T° = -33°

№ п/п	Анод	Катод	E _{min}
1	Pt	Pt	3,54
2	C	Fe	3,53
3	C	Cr	3,52
4	C	Al	3,60

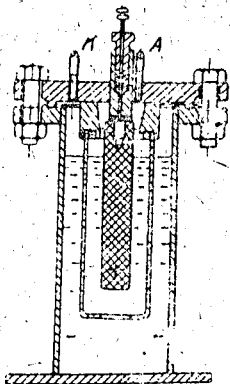


Рис. 5. Схема электролизера.

Электролизер имеет вентили в анодном и катодном пространстве для анализов и отвода газов. Температура во время электролиза, в зависимости от условий, поддерживалась при 0°, -10° или была комнатной. Давление в автоклаве измерялось манометром. Плотности тока были следующие: 0,082 А/см² на аноде и 0,0175 А/см² — на катоде. Напряжение на зажимах электролизера поддерживалось около 4—5 вольт.

В результате электролиза в катодном пространстве получался анод натрия, а из анодных газов собирался в специальном приемнике хлорид аммония. Наиболее эффективные результаты получаются при наименьшем объеме анодного пространства.

Процесс электролиза протекает спокойно. Выход по току, считая на амид натрия, достигает 95%.

Теория электролиза представляется нам следующим образом.

Хлорид натрия в аммиачном растворе находится в состоянии диссоциации:



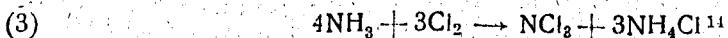
При электролизе у катода собираются ионы натрия, у анода — ионы хлора. Разряд ионов на электродах и взаимодействие их с растворителем и представляет анодный и катодный процессы.

Анодный процесс протекает следующим образом:

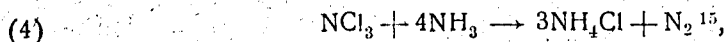
Разряд иона хлора происходит по схеме:



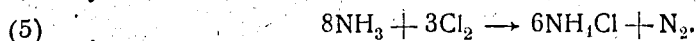
Образующийся на аноде хлор взаимодействует с аммиаком.



и дальше

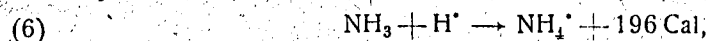


т. е. суммарно:

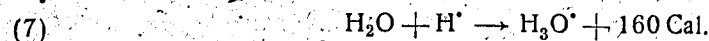


Таким образом, первоначально образующийся по (3) опасный хлористый азот реагирует в дальнейшем по (4) с аммиаком, образуя хлорид аммония, являющийся конечным продуктом обеих реакций. В этом случае весь хлор хлорида натрия утилизируется для образования хлорида аммония. Однако при таком ходе анодного процесса по (5) происходит потеря путем восстановления его до элементарного азота, составляющая 25% от количества, необходимого для полного использования хлора.

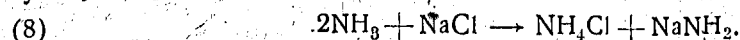
Имеются указания на то, что хлорирование аммиака может идти и не нацело, т. е. с образованием различных хлораминов, например NH_2Cl , NHCl_2 и др. Течение процесса хлорирования аммиака зависит от концентрации водородных ионов среды¹⁶. Мы в наших опытах не получали никаких других продуктов в анодном пространстве кроме хлорида аммония и поэтому высказываемся за предложенную нами схему (5). К этому надо отметить чрезвычайно большое сродство водорода к аммиаку:



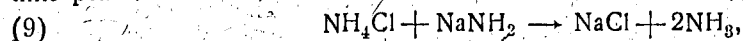
обуславливающее большую сольватацию иона водорода в аммиаке, чем в воде:



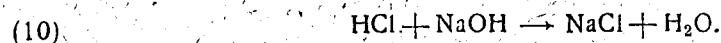
Действительно, в соединениях группа NH_4 является очень устойчивой. Поэтому и в случае электролиза хлорида натрия в жидком аммиаке без диафрагмы процесс суммарно протекает следующим образом:



Так как хлорид аммония в аммиаке является кислотой, а анод натрия — щелочью, то естественной явилась мысль о диафрагме, чтобы воспрепятствовать течению реакции



являющейся аналогичной реакцией нейтрализации в водных растворах:



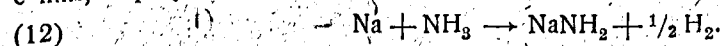
Действительно, при электролизе без диафрагмы не образуется ни катодного ни анодного продукта; таким образом процесс протекает по схемам (8) и (9). Поэтому, как указано выше, весьма нежелательно содержание хлорида аммония даже в аналитном растворе (возможность диффузии). Мы в нашем электролизе пришли к выводу о необходимости анодного пространства иметь малым — диафрагма должна плотно окружать анод. Анодные газы, выходя из электролизера, реагировали с образованием хлорида аммония. Чистота хлорида аммония 95%. Примесь составляет хлорид натрия, увлеченный из раствора газообразным аммиаком.

Катодный процесс протекает по следующей схеме.

Разряд иона натрия на катоде:



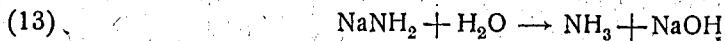
дает металлический натрий, который растворяется в жидком аммиаке и реагирует с ним, образуя амид натрия:



При электролизе раствора хлорида натрия в стеклянных трубках мы в первую минуту на катоде наблюдаем синее облачко, быстро исчезающее. Окраска, видимо, объясняется большой дисперсностью выделяющегося при электролизе натрия.

Образующийся в результате электролиза амид натрия, в виду нерастворимости его в жидком аммиаке, оседает на дно электролизера в виде белого кристаллического осадка и отличается большой степенью чистоты — до 90—95% NaNH_2 . Примесь составляет хлорид натрия.

Анализ амида натрия велся по известной реакции¹⁷ разложения его водою по схеме:



с тщательным определением получающихся продуктов обычными методами.

Кристаллооптический анализ

Катодный продукт — амид натрия представляет собою анизотропное вещество. Образуется в виде мелких зерен неправильной формы (рис. 6), а также в виде



Рис. 6. NaNH_2 . Зерна неправильной формы. Николи скрещены (Увелич. в 100 раз).

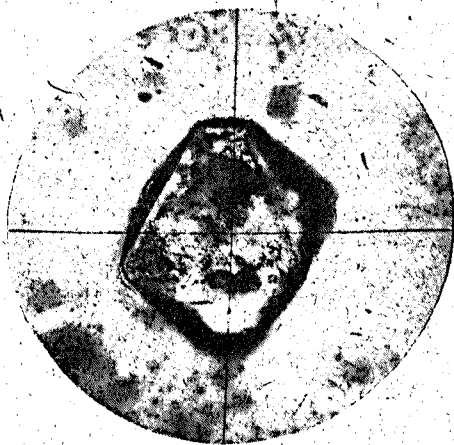


Рис. 7. NaNH_2 . Кристалл с закономерным ограничением. Проходящий свет. (Увелич. в 300 раз).

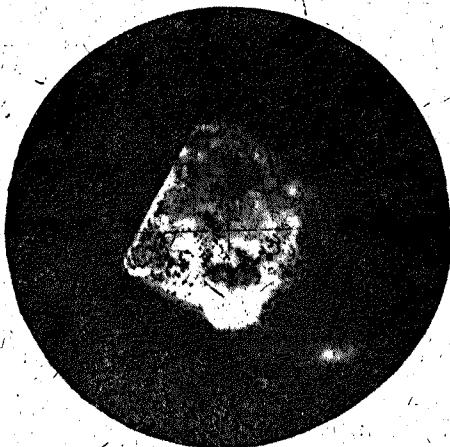


Рис. 8. NaNH_2 . Тот же кристалл, что и на рис. 7, в скрещенных николях.

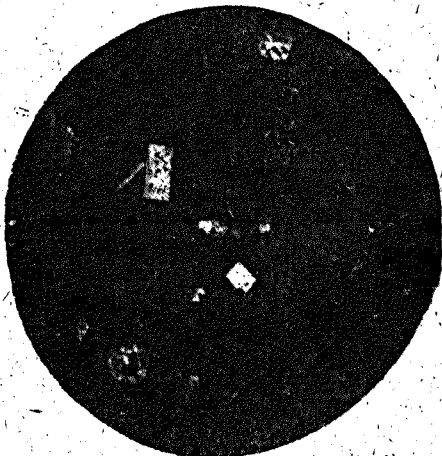


Рис. 9. NaNH_2 . Столбчатые и табличатые кристаллы. Николи скрещены. (Увелич. в 100 раз).

кристаллов с закономерным ограничением типа ромбической дипирамиды или комбинации ромбических призм (рис. 7 и 8). Нередки формы, удлиненные по N_g — столбчатые и табличатые (рис. 9). Встречаются полисинтетические двойники. Размер кристаллов до 0,1 мм в диаметре.

$$(+)2V < 45^\circ.$$

$$N_g^s \text{ около } 1,57$$

$$N_p^s \text{ около } 1,50.$$

Двупреломление сильное.

Дисперсия $\rho > V$.

Более точное определение оптических констант затруднительно в виду неустойчивости продукта, так как амид натрия легко разлагается от следов воды.

Выводы

1. Электропроводность растворов хлорида натрия в аммиаке является функцией растворимости. Максимальная растворимость совпадает с максимальной электропроводностью.
2. Подсчитаны и проверены экспериментально потенциалы разложения хлорида натрия в аммиаке, оказавшиеся равными 3,54.
3. Электролиз растворов хлорида натрия в аммиаке велся при максимальной растворимости хлорида натрия. Электролизером являлся стальной автоклав с асбестовой диафрагмой, отделявшей графитовый анод в центре — от корпуса, служившего катодом.
4. Продуктами электролиза являются: в анодном пространстве — хлорид аммония, в катодном пространстве — амид натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авторское свидетельство СССР, № 40338 — Г. И. Войнилович, Е. И. Ахумов и В. Б. Васильев. — 2. Franklin и Kraus, J. Am. Soc. 1898—1899, 1907, 191; Ruff, Ber. 1906, 829 (1908); C. Kraus, The properties of electrically conducting system, 1922; Fredenhagen, Z. phys. Ch. 128, 1, 239. — 3. Symposium of nonaqueous solvents: Chem. Rev. 1930, Vg. 2; Bronn, Ammoniak als Lösungsmittel, 1928; Handbuch Stähler, В. II, H 2, 1362; Audrieth, Z. ang. Ch. 345 (1932); Шатенштейн, Сорена, № 1 (1934). — 4. Fulton и Bergstrom, J. Am. Soc. 167 (1934). — 5. Kraus, J. Am. Soc. 1557 (1908). — 6. Booth, J. Phys. Chem. 3303—3321 (1931). — 7. Patscheke, Z. phys. Ch. H. 5/6, 340 (1932); Linhard и Stephan, Z. phys. Ch. (1932); Hunt, J. Am. Soc. 3509, (1932). — 8. В. Б. Васильев, М. П. Головкин и И. Л. Эттингер, Труды ГИПХа № 22 (1934). — 9. Abe и Hara, J. Soc. of Ch. Ind. Japan. X. (1933). — 10. P. Walden, Elektrochemie nichtwässer. Lösungen, 141, (1924). — 11. Kohlrausch u. Hölborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Berlin (1916). — 12. Gmellin, Handbuch, Natrium, S. 254 (1931); De Forgrand, C. r. 121, 68 (1895). — 13. Nernst u. Claser, Z. Elektroch., 4, 355, 373, 397 (1898). — 14. Noyes u. Halo J. Am. Soc. 2167 (1920). — 15. Bergstrom, J. Am. Soc. 2319 (1926). — 16. Chapin, J. Am. Soc. 2112 (1929). — 17. Gmellin, Natrium, S. 254 (1931). — 18. Biltz u. Hansen, Z. anorg. Ch. 127, 18 (1923). — 19. Chali u. Döepke, Z. Elektroch. 37, 357. (1931).

Поступило в Редакцию
25 мая 1934 г.