

ЭЛЕКТРОЛИЗ ХЛОРИДА НАТРИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

СООБЩЕНИЕ II

Е. И. Ахумов и Н. А. Гончаров

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

1. Введение

В предыдущей статье,¹ посвященной электролизу хлорида натрия в жидком аммиаке, приводились общие сведения и теоретические соображения, относящиеся к изучению данного вопроса. Настоящая работа представляет собой развитие первой статьи и описывает исследования электропроводности растворов хлоридов натрия и аммония в жидком аммиаке, и напряжения разложения хлорида натрия, применительно к практическому вопросу изучения процесса электролиза.

Графическое изображение равновесия хлорида натрия в жидком аммиаке в зависимости от температуры имеет на кривых свойств растворимости,^{2,3,4,5} упругости паров⁶ и электропроводности¹ — экстремум, отвечающий переходной точке состава $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$. Кривая состоит из двух ветвей: одна, при более низкой температуре, отвечает равновесию с пентааммиакатом $\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$; другая, выше переходной точки, соответствует твердой фазе NaCl . Переходящая точка имеет температуру $-9,4^\circ$. Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, содержит при этом 15,6% NaCl (рис. 1).

Жидкий аммиак является отличным растворителем в отношении многих солей, щелочных металлов и некоторых металлоидов. Аммиачные растворы электролитов ионногенны и имеют хорошую электропроводность.^{7,8,9,10} Электропроводность растворов NaCl в NH_3 были изучены лишь при небольших концентрациях.¹¹

Методика изучения электропроводности аммиачных растворов в настоящее время детально разработана.^{12,13,14} При исследовании электропроводности растворов под давлением может быть применена методика изучения водных растворов¹⁵ в аналогичных условиях.

При измерении электропроводности обычно пользуются телефонными схемами Кольрауша¹⁶ или более совершенной методикой с усилительными схемами для ясного и точного фиксирования минимума звука.¹⁷

Для ведения процесса электролиза является необходимость знания напряжения

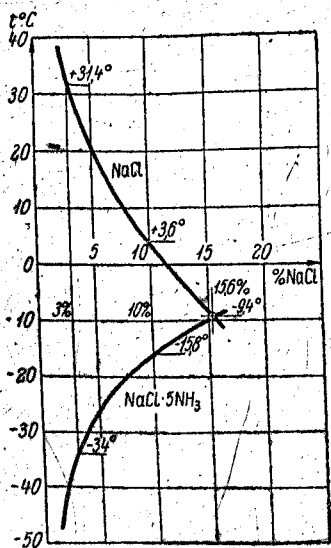


Рис. 1. Двойная система $\text{NaCl}-\text{NH}_3$ (жидк.)

разложения, т. е. того минимального напряжения, которое надо приложить на зажимы ванны, чтобы вызвать процесс электролиза.

Методика изучения потенциалов в жидком аммиаке изучалась многими авторами.^{18, 19, 20} Однако наблюдения велись главным образом под атмосферным давлением. При исследовании применяют компенсационный метод для измерения электродвижущих сил.²¹ Для определения напряжения разложения возможно применять методику Леблана²² с добавлениями Нернста,²³ дающей возможность построения кривой изменения силы тока в зависимости от вольтажа и нахождения по излому кривой напряжения разложения.

2. Электропроводность

При изучении электропроводности применялась обычная методика Кольрауша. Прибором для измерения служили платиновые черненные электроды погружательного типа с электроемкостью порядка $0,25-0,30 \text{ см}^{-1}$. Измерение сопротивления производилось при помощи мостика Витстона с телефонной схемой.

Электроемкость прибора определялась измерением электропроводности стандартных водных растворов хлористого калия.

Измерения электропроводности велись, в зависимости от условий опыта, в открытой аппаратуре или в автоклаве под давлением. В первом случае измерения проводились для насыщенных растворов NaCl в NH_3 под атмосферным давлением при температуре кипения. Для этой цели приготавлился насыщенный раствор NaCl в NH_3 , который в пробирке помещался в небольшую аммиачную баню с аммиаком.

Во втором случае измерения велись в других условиях концентрации раствора, температуры и давления, для чего служил автоклав лабораторного типа емкостью около 1,7 л. Автоклав снабжен специальным приспособлением для перемешивания аммиачного раствора. Для этой цели служит легкая хромированная мешалка (рис. 2).

Автоклав ставился далее в термостатирующее устройство, где температура поддерживалась постоянной.

Измерение электропроводности производилось по установлении равновесия между жидкой и твердой фазами раствора при определенной температуре. По окончании измерений, из автоклава удаляют аммиак, промывают водой платиновые электроды и производят определение электроемкости сосуда.

Для вычислений удельной электропроводности растворов принимается средняя электролитическая емкость сосуда, определенная до измерений в аммиачном растворе и после.

Ошибки, получающиеся в результате несовершенства экспериментов, складываются из следующих факторов.

1. Неточность в определении концентрации исходного раствора и испарении аммиака при загрузке автоклава. Для выяснения величины этой ошибки были поставлены опыты по определению испаряемости жидкого аммиака из открытых сосудов под атмосферным давлением за счет окружающего тепла. Данные одного из опытов приведены в табл. 1 (см. стр. 536).

Для измерения электропроводности аммиачного раствора, например трехпроцентного, бралась следующая загрузка: NH_3 — 500 г, NaCl — 15,5 г. На процесс

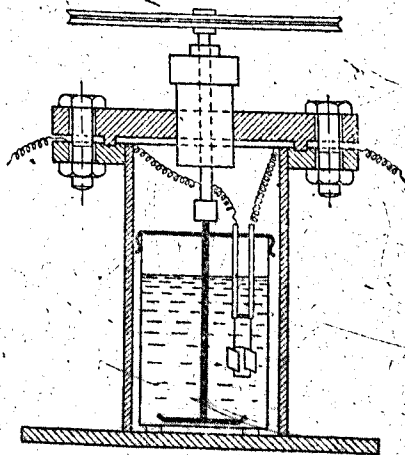


Рис. 2. Автоклав.

ТАБЛИЦА 1
Испарение жидкого аммиака из открытых
сосудов.

	Сосуд Дьюара	Стеклянный стакан
Диаметр в см	3,8	7,6
Площадь сечения в см ²	11,4	45,5
Вес NH ₃ в начале опыта в г	309,2	395,0
Вес NH ₃ в конце опыта в г	299,0	329,0
Время испарения в часах	2	2
Испарение NH ₃ за 2 часа	10,2	66,0
Испарение NH ₃ в 1 час в г/см на 1 см ² поверхности	0,447	0,725
То же в 1 минуту	0,008	0,012

загрузки автоклава уходило в среднем 10 мин. Стакан для раствора имеет сечение около 45 см². Поэтому за время загрузки в среднем испарялось из раствора $0,012 \cdot 10 \cdot 45 = 5,4$ г NH₃. При этом раствор изменил свою концентрацию следующим образом:

$$\text{Процент NaCl} = \frac{15,5}{15,5 + 500 - 5,4} = 3,04,$$

т. е. в условиях нашего эксперимента погрешность в определении концентрации раствора находится в пределах ошибок опыта.

2. Испарение аммиака через сальник, неплотности в прокладках и пр. Эти потери были невелики, вследствие тщательного наблюдения за автоклавом.

3. Поглощение жидким аммиаком паров воды из воздуха во время загрузки автоклава. Контрольные опыты показали, что эта неточность не вызывает особой ошибки, особенно при работе с концентрированными (насыщенными) растворами, имеющими большую электропроводность.

4. Ошибки, складывающиеся при измерении электропроводности, установлении температуры и т. д.

Критическая оценка указанных факторов привела к заключению, что все экспериментальные цифры, полученные в результате измерения удельной электропроводности, даются с точностью 5%, вполне достаточной для практических требований.

а) Электропроводность растворов NaCl—NH₃*

Электропроводность растворов хлорида натрия в жидком аммиаке была получена для 3%-ного, 10%-ного и насыщенного растворов.

Трехпроцентный раствор NaCl в NH₃ может существовать в температурном интервале от —34°C до +31,4°C (рис. 1), становясь при этих температурах насыщенным раствором, вследствие экстремального вида кривой растворимости. Данные электропроводности 3%-ного раствора приведены в табл. 2.

10%-ный раствор NaCl в NH₃ может существовать в более ограниченном температурном интервале, чем 3%-ный раствор, а именно, в пределах температур от —15,8° до +3,6°.

Данные электропроводности 10%-ного раствора приведены в табл. 3.

* В исследовании электропроводности растворов NaCl в NH₃ принимал участие студент Саратовского Гос. Университета ³ И. И. Емелин.

ТАБЛИЦА 2
Удельная электропроводность 3% раствора
NaCl в NH_3

№	Т-ра °С	P атм.	χ 1/Ω	Примечание
1	-34	1,0	0,0221	Насыщенный раствор
2	-10,9	2,7	0,0396	
3	+2,6	4,5	0,0402	Ненасыщен. раствор
4	+14,9	7,0	0,0419	
5	+26,0	10,0	0,0434	Насыщенный раствор
6	+31,4	11,9	0,0315	

ТАБЛИЦА 3
Удельная электропроводность 10%-ного раствора
NaCl в NH_3

№	Т-ра °С	P атм.	χ 1/Ω	Примечание
1	-15,8	2,15	0,0881	Насыщенный раствор
2	-7,6	3,0	0,1012	
3	-0,5	4,0	0,1125	Ненасыщен. раствор
4	+3,6	4,65	0,1180	

Далее была изучена электропроводность насыщенного раствора NaCl в NH_3 в температурном интервале от 34°C до $+31,4^\circ$, что соответствует интервалу упругости паров растворов от 1 до 12 атм. Данные уд. электропроводности насыщенного раствора приведены в табл. 4 (стр. 538). Экспериментальные данные удельной электропроводности растворов, представленные в табл. 2, 3 и 4, изображены на рис. 3, где кривые даны в осях: температура — уд. электропроводность (т-ра — χ). На диаграмме имеется три кривых: кривая уд. электропроводности для насыщенного, 10%-ного и 3%-ного растворов NaCl в NH_3 .

Как видно из диаграммы, кривая уд. электропроводности насыщенного раствора повторяет конфигурацию кривой растворимости (рис. 1).

Кривая состоит из двух ветвей, пересечение которых дает острый максимум, отвечающий наибольшей растворимости NaCl в NH_3 .

Максимальная уд. электропроводность в этой точке составляет $0,1435$, т. е. является величиной одного и того же порядка, как и для водных растворов.

На кривой уд. электропроводности для 3%-ного раствора наблюдается вначале возрастание, затем следует большой прямолинейный участок кривой. Далее, вблизи состояния насыщения кривая быстро убывает до пересечения с кривой насыщенного раствора.

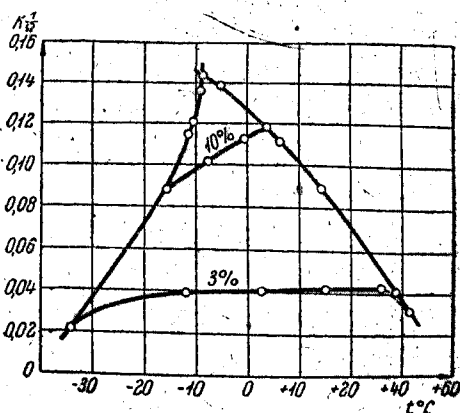


Рис. 3. Удельная электропроводность растворов в системе NaCl— NH_3 (жидк.)

Такой вид кривой объясняется вероятно тем, что к моменту перехода раствора из ненасыщенного состояния в насыщенное электропроводность его сильно изменяется, вследствие резкого уменьшения степени диссоциации электролита и увеличения вязкости раствора.

ТАБЛИЦА 4
Удельная электропроводность насыщенных растворов NaCl в NH_3

№	Т-ра °С	P атм.	χ 1/Ω	Примечание
1	— 34,0	1,0	0,0221	Максимум
2	— 15,8	2,15	0,0881	
3	— 11,0	2,65	0,1159	
4	— 10,9	2,70	0,1207	
5	— 8,6	2,90	0,1357	
6	— 8,4	2,95	0,1485	
7	— 5,2	3,3	0,1385	
8	+ 3,6	4,65	0,1180	
9	+ 6,6	5,2	0,1121	
10	+ 10,6	6,0	0,1001	
11	+ 10,6	6,0	0,0993	
12	+ 14,9	7,0	0,0899	
13	+ 17,3	7,6	0,0802	
14	+ 29,1	11,0	0,0411	
15	+ 29,1	11,0	0,0405	
16	+ 31,4	11,9	0,0315	

ТАБЛИЦА 5

Удельная электропроводность насыщенных растворов в системе $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$

№	Т-ра °С	k 1/Ω
1	— 33	0,09485
2	0	0,1535
3	6	0,1659
4	12	0,1804
5	20	0,1970
6	20	0,1980
7	25	0,2129
8	30	0,2250

ТАБЛИЦА 6

Удельная электропроводность насыщенных растворов в системе $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ — соотношение $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{NaCl} = 10:1$

№	Т-ра °С	χ 1/Ω	Примечания
1	— 38	0,0995	Твердая фаза аммиаката
2	— 33	0,1125	
3	0	0,1532	
4	5	0,1530	
5	11,5	0,1687	
6	15	0,1780	Твердая фаза NaCl
7	16	0,1780	
8	20	0,1932	
9	25	0,2050	
10	25	0,2050	
11	30	0,2199	

в) Электропроводность растворов $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$ и $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$. Изучение электропроводности растворов NH_4Cl в NH_3 и $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ в NH_3 было предпринято для того, чтобы понять те электрохимические процессы, которые происходят при электролизе в анолите.

Как известно,¹ в результате процесса электролиза в анольном пространстве образуется NH_4Cl , который несколько изменяет как состав основного электролита (NaCl), так и его физико-химические свойства.

Удельная электропроводность NH_4Cl и $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$ в NH_3 изучалась в температурном интервале от -38°C до $+30^\circ\text{C}$.

Полученные данные сведены в табл. 5 и 6 изображены на диаграмме в осях: температура — удельная электропроводность (рис. 4).

Электропроводность насыщенных растворов $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ представляется на диаграмме в виде плавной кривой. Удельная электропроводность растворов NH_4Cl больше электропроводности аммиачных растворов NaCl и меньше электропроводности в водных растворах примерно в два раза.¹⁶

Электропроводность насыщенных растворов в тройной системе $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$ была исследована при соотношении состава твердой фазы $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{NaCl} = 10 : 1$. Кривая удельной электропроводности состоит из двух ветвей, пересекающихся при температуре около $4-5^\circ\text{C}$.

Верхняя ветвь ($+5^\circ\text{C}$ и выше) соответствует твердой фазе NaCl , нижняя ветвь (ниже $+5^\circ\text{C}$) — твердой фазе аммиаката. Электропроводность имеет тот же порядок, что и для двойной системы $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$.

3. Напряжение разложения

При исследовании напряжения разложения растворов NaCl в NH_3 применялся метод Леблана²² с добавлениями Нернста.²³ В изучаемый раствор погружают два платиновых электрода, из коих один в виде платинированной пластинки, другой — в виде иглы, расположенной перпендикулярно пластинчатому электроду. Электроды впаиваются в стекло и снабжены ртутными контактами. Электроды включены в цепь электрического тока через миллиамперметр. Напряжение на зажимах электродов подводится от аккумуляторов и регулируется при помощи двух магазинов сопротивления, включенных по компенсационной схеме. Измеряется напряжение точным вольтметром с зеркальной шкалой.

Измерения напряжения разложения велось аналогично изучению электропроводности, в зависимости от условий опыта в открытой аппаратуре или в автоклаве. В первом случае наблюдения проводились для насыщенного раствора NaCl в NH_3 под атмосферным давлением, во втором — в других условиях концентрации, температуры и давления. Эксперимент проводился следующим образом. На зажимы электродов, погруженных в изучаемый раствор, подводилось напряжение и фиксировалась сила тока. Затем строилась поляризационная кривая в осях: напряжение — сила тока. Кривая состоит обычно из двух пересекающихся под тупым углом прямых ветвей, плавно сопряженных друг с другом. Эта точка пересечения и определяет собою напряжение разложения.

Для создания однородности концентрации у электродов, раствор перемешивался.

Вначале были проделаны вычисления напряжения разложения $E_{\min}$ насыщенных растворов NaCl в NH_3 для разных температур по формуле Томсона, исходя из теплового эффекта суммарной реакции.¹ Сводка расчетов приведена в табл. 7 (стр. 540).

Для выяснения качественного влияния материала электродов были поставлены опыты по определению напряжения разложения насыщенного (3%) раствора NaCl в NH_3 при -34°C на разных электродах (C , Pt , Cr , Fe , Al). Напряжение разложения колебалось в интервале $3,52-3,60$, т. е. удовлетворительно совпадало с вычисленным.

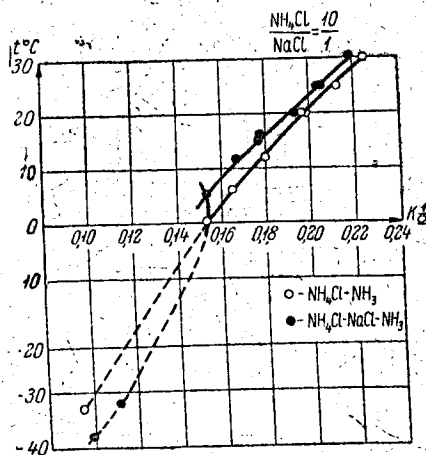


Рис. 4. Электропроводность насыщенных растворов.

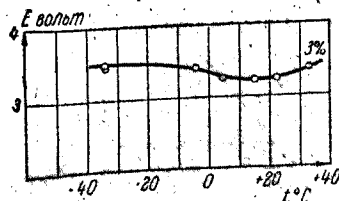


Рис. 5. Напряжение разложения растворов NaCl в NH_3 .

ТАБЛИЦА 7

Теоретические напряжения разложения насыщенных растворов NaCl в NH_3

№	Т-ра	Твердая фаза, находящаяся в равновесии с раствором	E_{min} Volt
1	Ниже —9,4	$\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3$	3,53
2	—9,4	$\text{NaCl} \cdot 5\text{NH}_3 + \text{NaCl}$	3,51
3	выше —9,4	NaCl	3,65

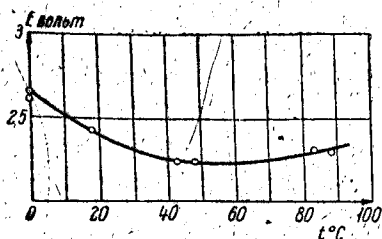
Дальнейшие опыты проводились по изучению напряжения разложения 3%-ного раствора NaCl в NH_3 на платиновых электродах при различных условиях температуры и давления.

Экспериментальные данные представлены в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8

Напряжение разложения 3%-ного раствора NaCl в NH_3

№	Т-ра °C	P атм.	E	Примечание
1	—34	1	3,47	} область минимума
2	—34	1	3,50	
3	—4,5	3,5	3,40	
4	+4,6	5	3,25	
5	+4,6	5	3,26	
6	+14,9	7	3,22	
7	+22,2	9	3,24	
8	+33,0	12,5	3,28	

Рис. 6. Напряжение разложения насыщенного раствора NaCl в H_2O .

На рис. 5 дана кривая зависимости напряжения разложения от температуры. Как видно из диаграммы, кривая напряжения разложения имеет минимум, выраженный довольно неясно.

Такой экстремальный характер кривых поставил прежде всего вопрос о наличии здесь какой-либо аномалии. Для этого было изучено напряжение разложения насыщенных растворов NaCl в H_2O при разных температурах. Экспериментальные данные представлены в табл. 9 и изображены на рис. 6.

Кривая изменения напряжения разложения NaCl в водных насыщенных растворах также имеет слабо выраженный минимум (рис. 6) аналогично кривым в аммиачных растворах (рис. 5 и 6).

Кривые напряжения разложения могут иметь экстремальный вид, и в этом нет ничего аномального. Действительно, в виду того, что напряжение разложения алгебраически складывается из потенциалов отдельных электродов, которые зависят от концентрации ионов и температуры, то нет ничего удивительного в том, что суммарный эффект приводит к полученным опытным кривым.

ТАБЛИЦА 9

Напряжение разложения насыщенного раствора NaCl в H₂O

№	Т-ра °C	E	Примечание
1	0	2,66	} область минимума
2	0	2,61	
3	18	2,43	
4	43	2,25	
5	46	2,27	
6	84	2,29	
7	89	2,31	

4. Выводы

1. Изучена электропроводность:

а) 30%-ного, 10%-ного и насыщенного растворов NaCl в NH₃ и построены кривые электропроводности в зависимости от температуры и давления растворов.б) насыщенных растворов NH₄Cl в NH₃ и NaCl в NH₄Cl при соотношении твердых фаз NH₄Cl : NaCl = 10 : 1 и построены кривые электропроводности в зависимости от температуры.2. Изучено напряжение разложения на платиновых электродах 30%-ного и насыщенного растворов NaCl в NH₃ и построены кривые напряжения разложения в зависимости от температуры и давления растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Ахумов и Б. Б. Васильев, статья I. Ж. О. Х. 3, (1935); Z. Elektroch. 7. (1934).
2. Patscheke, Z. Phys. Ch. 1933. 5/6, 340.—3. Linhard, und Stephan, Z. Phys. Ch. 1932.—4. Hunt, J. Am. Ch. Soc. 3509 (1932).—5. Б. Б. Васильев, М. П. Головкин и И. Л. Эттингер, Z. anorg. Ch. 1934, 219, 4, 341.—6. Abe und Hara, J. Soc. of Ch. Ind. Japan. 1933, X.—7. Franklin a. Kraus, J. Am. Ch. Soc. 1898—1899; 1907.—8. Ruff, Ber. 1906. 829. 1908.—9. Traus, The properties of electrically conducting systems, 1922.—10. Frensdhagen, Z. phys. Ch. 128, 1—29.—11. P. Walden, Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, (1924).—12. А. М. Монозон и В. А. Плесков, Ж. Физ. Х. 1932. II. вып. 2—3.—13. Smith F. A., J. Am. Chem. Soc. 49. 2162—67.—14. Kraus a. Hawes, J. Am. Chem. Soc. 55, 2776—65. 1933.—15. Noyes und Coolidge, Z. phys. Ch. 45, 323 (1903).—16. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. 1916. B.—17. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig. 1933.—18. Grenig und Cady, J. phys. Ch. 1926. XXX. 1397.—19. Johnson und Wilsmore, The Faraday Soc. 19. III. 1907.—20. Плесков и Монозон, Ж. Физ. Х. IV. Вып. 5. 1933. 696—702.—21. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы. Докторская диссертация. СПб. 1910.—22. Le Blanc, Z. phys. Ch. 6, 299 (1891).—23. Nernst und Glaser, Z. Elektroch. (1898). 4, 355, 373, 397.—24. См. 11 стр. 141.—25. W. W. Stender, P. B. Zivotinsky and M. M. Stroganoff, The Elektrochem. Soc., 65, 1 (1934).

Поступило в Редакцию
2 ноября 1935 г.