

ЭЛЕКТРОЛИЗ БРОМИДА КАЛИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Е. И. Ахумов и Л. И. Друзякова

Госуд. институт прикладной химии, Ленинград

1. Введение

Цель этой работы состоит в продолжении начатых нами исследований в области электролиза солей щелочных металлов в жидком аммиаке. Параллельно детальному изучению¹⁻⁵ электролиза натриевых солей интересно было проследить, как будет протекать электролиз в аммиачных растворах солей калия. Так как хлористый калий имеет весьма малую растворимость в жидком аммиаке,⁶ в качестве калийного соединения был взят бромид калия.

Описанию электролиза предшествует исследование свойств двойной системы $KBr-NH_3$.

2. Физико-химические свойства двойной системы $KBr-NH_3$

а) Растворимость. В литературе⁷ имеется ряд данных о растворимости KBr в NH_3 .

Так, Горе⁸ и Франклин и Краус⁹ находят, что KBr мало или умеренно растворяется в жидком аммиаке. Жоаннис¹⁰ заключает, что KBr лучше растворим, чем KCl , $NaCl$, $NaNO_2$. Фридрихс¹¹ также констатирует, что KBr лучше растворяется, чем KCl , и при высокой температуре выпадает из раствора.

Фреденгаген¹² определяет концентрацию ионов в насыщенном растворе при -35° и $-65^\circ C$.

Хунт¹³ нашел растворимость KBr в NH_3 при $+25^\circ C$ равной 11,8%.

Линхард и Стефан¹⁴ определили растворимость KBr в NH_3 при $+0,1^\circ C$, равной 21,18%.

Е. Х. Керселян¹⁵ изучал растворимость KBr в NH_3 в температурном интервале от -42° до $+35^\circ C$.

Вследствие того, что литературные данные не дают полной картины о растворимости в двойной системе $KBr-NH_3$, нами была изучена растворимость в этой системе в температурном интервале от $-84^\circ C$ до $+98^\circ C$.

Исследование растворимости проводилось политермическим методом, подробно описанным в предыдущих работах,³ — в запаянных стеклянных трубках.

Экспериментальные данные, вместе с литературными, сведены в табл. 1 и изображены на рис. 1, где растворимость дается в весовых процентах. Составы и температуры особых точек интерполированы, что отмечено буквой i .

Кривая растворимости бромистого калия в жидком аммиаке состоит из трех ветвей. Первая ветвь от $-77,7^\circ C$ до $-84^\circ C$ отвечает кристаллизации аммиачного льда. Вторая ветвь от $-84^\circ C$ до $-58^\circ C$ соответствует выделению из раствора аммиаката.

Третья ветвь от $-58^\circ C$ и выше отвечает кристаллизации несольватизированного KBr .

Из рассмотрения кривой растворимости KBr в NH_3 видно, что ветвь KBr имеет наклон влево к оси ординат, т. е. KBr понижает свою растворимость с повышением температуры.

ТАБЛИЦА 1

Растворимость бромистого калия в жидком аммиаке

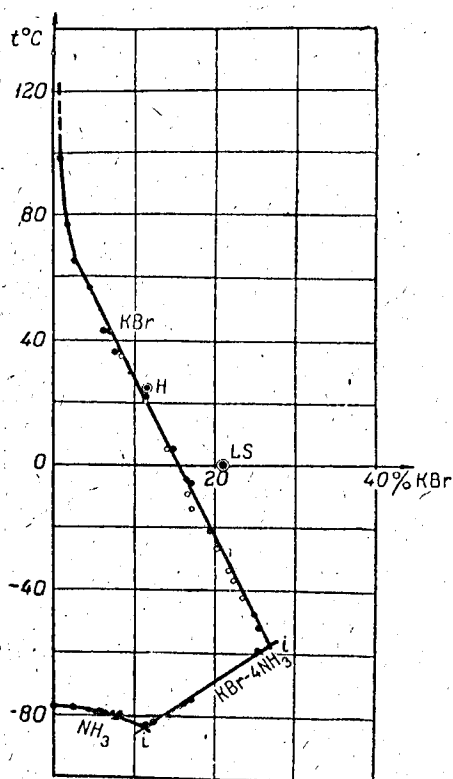
№	t °C	Весовые проценты KBr	Твердая фаза	Исследователи
1	-77,7	0 ^м	NH ₃	Ахумов и Друзякова
2	-78,0	2,43	NH ₃	" " "
3	-78,5	4,18	NH ₃	" " "
4	-79,0	5,99	NH ₃	" " "
5	-79,5	6,69	NH ₃	" " "
6	-80,0	7,37	NH ₃	" " "
7	-80,0	8,21	NH ₃	" " "
8	-84 i	11 i	NH ₃ + KBr · 4NH ₃	" " "
9	-83,0	11,54	KBr · 4NH ₃	" " "
10	-82,0	12,45	KBr · 4NH ₃	" " "
11	-80,0	14,32	KBr · 4NH ₃	" " "
12	-75,5	16,66	KBr · 4NH ₃	" " "
13	-75,0	17,16	KBr · 4NH ₃	" " "
14	-59,0	25,43	KBr · 4NH ₃	" " "
15	-58 i	27 i	KBr · 4NH ₃ + KBr	" " "
16	-51,5	25,43	KBr	" " "
17	-47,5	25,00	KBr	" " "
18	-42,0	23,23	KBr	Керселян ¹⁵
19	-36,0	22,86	KBr	"
20	-34,0	22,08	KBr	"
21	-26,0	21,09	KBr	"
22	-21,0	19,58	KBr	Ахумов и Друзякова
23	-36,0	17,18	KBr	Керселян ¹⁵
24	-10,0	16,98	KBr	"
25	-7,0	17,16	KBr	Ахумов и Друзякова
26	-4,5	16,66	KBr	"
27	0,1	21,18	KBr	Линхард и Стефан ¹⁴
28	5,0	14,80	KBr	Ахумов и Друзякова
29	5,0	14,32	KBr	Керселян ¹⁵
30	21,5	11,48	KBr	"
31	22,3	11,66	KBr	"
32	25,0	11,8	KBr	Хунт ¹³
33	25,0	11,89	KBr	Керселян ¹⁵
34	35,0	8,14	KBr	"
35	36,0	7,26	KBr	Ахумов и Друзякова
36	42,5	6,92	KBr	" " "
37	43,5	6,00	KBr	" " "
38	55,8	4,26	KBr	" " "
39	65,0	2,51	KBr	" " "
40	77,0	1,61	KBr	" " "
41	98,0	0,865	KBr	" " "

Результаты наших исследований совпали с данными Хунта и Керселяна и расходятся с данными Линхарда и Стефана.

б) Аммиакат. В системе KBr—NH₃ образуется¹⁰ аммиакат состава KBr · 4NH₃, разлагающийся выше — 64° С, что было установлено Бильцем.¹⁶

По нашим данным тетрааммиакат бромида калия существует в температурном интервале от — 84° С до — 58° С.

в) Удельный вес. Исследование уд. веса в системе KBr—NH₃ проводилось при температуре + 20° для растворов различных концентраций — от разбавленного до насыщенного. Методика определения уд. веса описана в предыдущих работах.

Рис. 1. Система KBr—NH₃.

Экспериментальные данные показаны в табл. 2 и изотерма уд. весов изображена на рис. 2.

Кривая показывает, что уд. вес возрастает по закону прямой с повышением концентрации KBr в растворе.

г) Упругость паров. Упругость паров в системе KBr—NH₃ изучалась для насыщенных растворов в температурном интервале от -31° до $+30^{\circ}\text{C}$. Методика исследования описана ранее.¹

Экспериментальные данные сведены в табл. 3 и изображены на рис. 3. Для сравнения на чертеже приведена кривая упругости чистого растворителя, построенная по литературным данным.¹⁷ Цифры даны в атмосферах. Понижение упругости пара раствора относительно растворителя незначительное.

д) Электропроводность. Удельная электропроводность в системе KBr—NH₃ также изучалась для насыщенных растворов в температурном интервале от -31° до $+30^{\circ}\text{C}$.

Экспериментальные данные занесены в табл. 4 и представлены на рис. 4. Кривая показывает, что электропроводность убывает с повышением температуры, т. е. повторяет конфигурацию кривой растворимости.

ТАБЛИЦА 2

Уд. вес растворов KBr и NH₃ при $t^{\circ} + 20^{\circ}$

№	Весовые проценты KBr	Уд. вес ρ мл	Примечание
1	—	0,611	Уд. вес NH ₃
2	2,515	0,637	
3	4,565	0,653	
4	6,090	0,664	
5	8,175	0,679	
6	9,01	0,686	

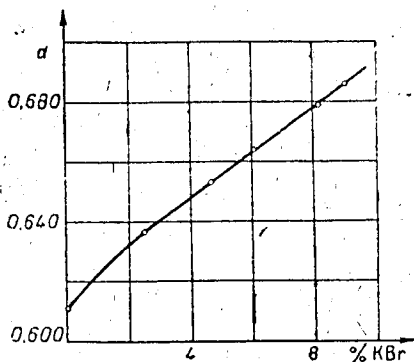
Рис. 2. Удельный вес растворов KBr—NH₃. Изотермы $+20^{\circ}\text{C}$.

ТАБЛИЦА 3

Упругость паров насыщенных растворов в системе KBr—NH₃

№	$t^{\circ}\text{C}$	P атм.
1	-31° *	1
2	-19	1,87
3	-10	2,93
4	-5	3,32
5	0,5	4,18
6	11	6,15
7	15	6,90
8	16	7,02
9	18	7,17
10	21	8,16
11	29	9,86
12	30	10,05

* Т-ра кипения под атмосферным давлением.

ТАБЛИЦА 4

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

№	$t, ^\circ\text{C}$	κ	Твердая фаза
1	-31	0,1290	KBr
2	-19	0,1000	KBr
3	-15	0,0950	KBr
4	-12,5	0,0840	KBr
5	-8	0,0750	KBr
6	-0,5	0,0555	KBr
7	10	0,0428	KBr
8	16	0,0346	KBr
9	18	0,0306	KBr
10	21	0,0300	KBr
11	30	0,0228	KBr

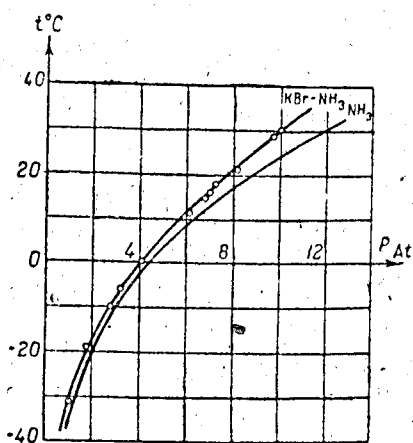


Рис. 3. Упругость паров насыщенных растворов $\text{KBr}-\text{NH}_3$.

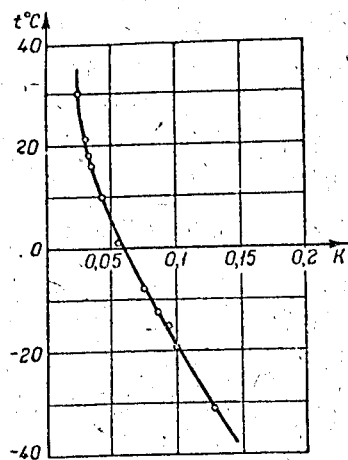


Рис. 4. Электропроводность насыщенных растворов $\text{KBr}-\text{NH}_3$.

3. Напряжение разложения

Напряжение разложения KBr в аммиачных растворах изучалось по методу Леблана¹⁸ при температуре около -30°C под атмосферным давлением. Исследования велись с $\text{Pt}-\text{Pt}$ и $\text{Fe}-\text{C}$ электродами, причем в качестве катода служили Pt или Fe . Растворы были насыщенные (около 22%) и ненасыщенные (12—14%).

Экспериментальные данные сведены в табл. 5, кривые изображены на рис. 5 и 6.

Таким образом можно считать, что напряжение разложения KBr в аммиачных растворах составляет 3,45—3,6 V.

Для проверки опытных данных был сделан подсчет напряжения разложения по формуле Томсона, исходя из суммарного теплового эффекта электрохимической реакции.

Теплота образования амида калия не изучена. Однако, сопоставляя ряд теплот образования одинаковых соединений Na и K , можно прийти к заключению, что все

ТАБЛИЦА 5
Напряжение разложения в системе $\text{KBr} - \text{NH}_3$

№	Анод	Катод	% KBr	$E_{\min}$ в вольтах	Рис.
1	Pt	Pt	12—14	3,5	—
2	Pt	Pt	22	3,45	5
3	C	Fe	22	3,6	6

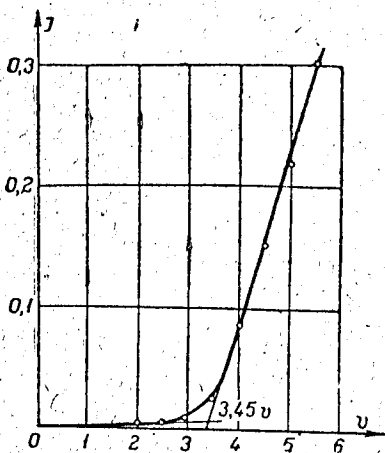


Рис. 5. Напряжение разложения $\text{KBr} - \text{NH}_3$.

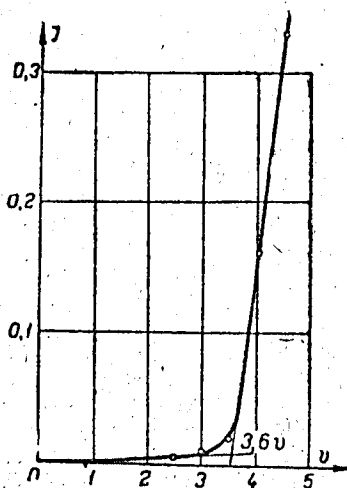
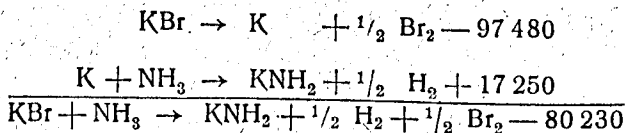


Рис. 6. Напряжение разложения $\text{KBr} - \text{NH}_3$.

теплоты образования соединений К больше таковых для Na примерно на 6—10%. Исходя из этого, теплота образования амида калия была принята +17 250 кал., т. е. больше теплоты образования амида натрия, равной +16 000 кал., примерно на 8%.

Отсюда теплота электрохимической реакции вычисляется по схеме 19:



Расчет по формуле Томсона дает минимальное напряжение разложения:

$$E_{\min} = \frac{80\,230}{23\,063} = 3,48 \text{ V},$$

т. е. ок. 3,5 V, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

4. Электролиз

На основании обзора физико-химических свойств двойной системы $\text{KBr} - \text{NH}_3$, сделанного по литературным данным и собственным экспериментам, можно прийти к заключению, что имеются все основания для проведения процесса электролиза KBr в жидком аммиаке с получением амида калия.

Электролиз проводился в стеклянной ванне (рис. 7) с двумя асбестовыми диафрагмами. С боковых сторон в ванне имеются отверстия для отвода анолита и католита. Диафрагмами ванна делится на три части: анодное пространство с графитовым анодом, катодное с железным катодом и средняя часть ванны, куда поступает свежий электролит. Такая конструкция ванны объясняется следующими обстоятельствами. Вследствие того, что амид калия, в противоположность амиду натрия, растворим в жидком аммиаке, необходимо было изолировать анодные и катодные продукты, образующиеся при электролизе. Для этой цели уровень электролита в средней части ванны был выше, чем уровни католита и анолита. Таким образом разность столбов жидкостей препятствовала их смешению.

Однако введение лишней диафрагмы и среднего электролита несколько увеличивало электролитическое сопротивление ванны, т. е. повышало вольтаж.

При электролизе наблюдались следующие явления: раствор в катодном пространстве приобретает синюю окраску, которая вскоре исчезает. При этом образующийся амид калия растворяется в катодите.

Если проводить электролиз продолжительное время, то амид калия начинает выпадать в виде осадка, так как катодит уже насыщен им.

Анолит при электролизе окрашивается в желтый цвет, что объясняется, вероятно, наличием свободного брома, не прореагировавшего с аммиаком.

При электролизе наблюдается выделение газов на электродах.

Во время опытов ампераж на ванне поддерживался постоянным. Напряжение изменялось в пределах 6—10 V.

После опыта проводился анализ католита—на амид калия и едкое кали, образовавшееся от разложения амида водой, и анолита—на бромиды калия и аммония. На основании анализов вычислялся выход по току.

Экспериментальные данные по электролизу сведены в табл. 6, где указано количество ампер-часов, прошедших через ванну, количество сухого остатка из анолита и католита после испарения из них аммиака, состав их и выход по току. Состав католита рассчитан по КОН. Далее, приводится плотность тока на катоде в A/dm^2 .

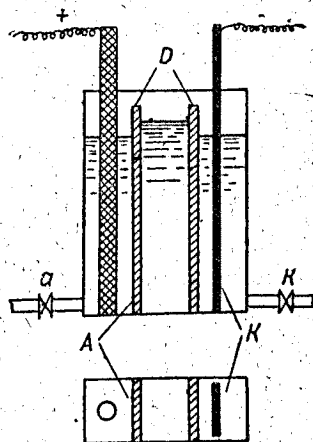


Рис. 7. Схема ванны.

ТАБЛИЦА 6
Электролиз KBr в NH_3

№	Ah	Катодит			Анолит			d^k A/dm^2
		К-во г	% КОН	η к %	К-во г	% NH_4Br	η к %	
1	0,68	6,435	11,7	60	3,346	59	79	2
2	0,70	12,72	9,37	80,7	4,360	46,78	78	3,7—4
3	0,63	10,810	11,5	99	2,836	82	92	3,6—3,8
4	0,67	8,600	16,35	99	5,525	44	99	3,3—4
5	0,67	12,444	11,29	100	3,501	69	98	3,5—4

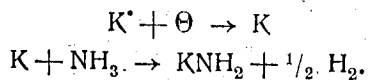
Из рассмотренных данных, представленных в табл. 6, следует, что электролиз KBr в NH_3 протекает удовлетворительно. Выход катодного продукта (амида калия), рассчитанного по КОН, составляет 80—99%.

Однако неясен еще вопрос о выделении чистого амида калия из католита, так как KNH_2 растворяется в NH_3 . Таким образом весьма интересным представилось бы изучение тройной системы $\text{KNH}_2\text{—KBr—NH}_3$.

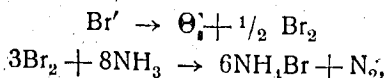
5. Теория электролиза

Теория электролиза весьма несложна, так как аналогична изученным процессам электролиза калиевых солей.

Катодный процесс протекает с образованием амида калия по схеме:

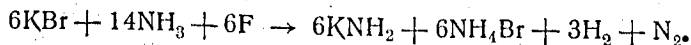


Анодный процесс идет с образованием бромистого аммония:

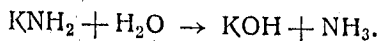


так как известно, что при действии брома на аммиак образуется NH_4Br .

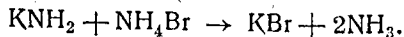
Суммарная электрохимическая реакция выражается уравнением:



При действии воды на амид калия последний разлагается с образованием едкого кали:



При соприкосновении анодного и катодного продуктов происходит реакция нейтрализации в аммиачной среде:



Этим оправдывается электролиз в ванне с диафрагмой.

Выводы

1. Сделан обзор известного в литературе материала по исследованию двойной системы KBr—NH_3 .
2. Изучена кривая растворимости системы KBr—NH_3 в температурном интервале -84°C до $+98^\circ\text{C}$.
3. Исследована упругость паров и электропроводность насыщенных растворов KBr в NH_3 от -31 до $+30^\circ\text{C}$.
4. Изучена изотерма $+20^\circ$ удельных весов растворов KBr в NH_3 .
5. Определено напряжение разложения KBr в NH_3 .
6. Проведен электролиз KBr в NH_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. О. Х. 3, 334 (1935).—2. Ж. О. Х. 4, 534 (1936).—3. Ж. О. Х. 10, 1418 (1936).—4. Ж. О. Х. 12, 1744 (1935).—5. Ж. О. Х. 8 (1936).—6. Z. phys. Ch. A, 174, 135 (1935).—7. Шатенштейн, А. И. — Сжиженные газы, как растворители.—8. Proc. Roy. Soc. (London) 21, 140 (1873).—9. Amer. Chem. J. 20, 820 (1898).—10. С. г. 140, 1243 (1905).—11. Z. anorg. Ch. 84, 373 (1914).—12. Z. phys. Ch. A, 128, 1, 239 (1927).—13. J. Am. Chem. Soc. 54, 3509 (1932).—14. Z. phys. Ch. 163, 185 (1933), 167, 87 (1933).—15. Отчет ГИПХ.—16. Z. anorg. Ch. 127, I (1923).—17. Справ. Физ. Хим. и Технолог. величин. ТЭ, том V, стр. 391 (1930).—18. Z. phys. Ch. 8 299 (1891).—19. Таблицы физических величин.

Поступило в Редакцию

11 августа 1936 г.