

陈宗璋

洪顺章

文希孟

王昌贵

刘芹青

白晓军

潘叶金

编 著

金属钠

湖南大学出版社

金 属 钠

陈宗璋

洪顺章 文希孟 王昌贵

刘芹青 白晓军 潘叶金

编 著

湖 南 大 学 出 版 社

内 容 提 要

金属钠已被广泛地应用于化工、冶金、染料、制药、电光源和作传热介质等。本书是系统、全面地叙述金属钠的专著。全书共分钠的主要性质、高纯钠的制取、金属钠的净化、高纯钠中微量杂质分析、金属钠的应用、金属材料在液体碱金属及熔融盐中的腐蚀等六章。

本书是从事钠的生产、研究、应用和教学方面有关人员的参考书。

金 属 钠

陈宗璋 洪顺章 文希孟 王昌贵
刘芹青 白晓军 潘叶金 编著
责任编辑 夏文生



湖南大学出版社出版发行

(长沙岳麓山)

湘潭大学印刷厂印刷



850×1092毫米 32开 8.75印张 211.68千字

1990年12月第一版 1990年12月第一次印刷

印数: 0001—2100册

ISBN 7-314-000341-6/TQ·5

定价: 3.90元

前 言

金属钠广泛地用于化工、冶金、染料、制药、电光源及传热介质，国内外对它进行了不少的研究，但是有关的专著甚少。我们将自己多年来在金属钠方面的研究工作和有关的文献进行了总结，写成此书。

本书由湖南大学的刘芹青写第一章，陈宗璋写第二章和第五章第六、七节，王昌贵写第五章第一、二、三、四节，白晓军写第六章，中国原子能科学研究院的洪顺章写第三章，文希孟写第四章，中南工业大学的潘叶金写第五章第五节。陈宗璋为主编，并对全书的内容进行了选择、修改和审定。

本书由湖南大学的杜海清教授和姚守拙教授进行了评阅，并提出了许多好的修改意见。此书在写作过程中还得到了张志华教授、青运生副教授和中国原子能科学研究院的张仲生副研究员的帮助，吴国贤进行了文字抄写和校对，作者对他们表示感谢。

陈宗璋

1987年8月于湖南大学

目 录

第一章 钠的性质	(1 1)
第一节 钠的结构	(1)
第二节 钠的主要物理性质	(3)
第三节 钠的主要化学性质	(5)
一、钠与氧的反应	(7)
二、钠与氢的反应	(10)
三、钠与硫的反应	(12)
四、钠与卤素的反应	(14)
五、钠与水的反应	(18)
六、钠与氨的反应	(20)
七、钠的其他无机化学反应	(20)
八、钠的重要有机化学反 应	(21)
参考文献	(34)
第二章 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜法制取高纯钠	(35)
第一节 $\text{Na}\cdot\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料	(35)
一、 $\text{Na}\cdot\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构和性能	(35)
二、 $\text{Na}\cdot\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜的制备	(39)
第二节 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜法 电解熔隔氯化钠制钠	(39)
第三节 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜法电解 熔融氢氧化钠制钠	(44)
第四节 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜法电解工业纯钠制高纯钠	(52)
一、原理与方法	(52)
二、少量高纯钠的制取方法	(56)
第五节 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 隔膜在使 用 过程中损坏的原因	(58)
参 考 文 献	(68)
第三章 金属钠的净化和杂 质的在线分析	(76)

第一节 金属钠的净化	(76)
一、过滤	(76)
二、冷阱	(77)
三、热阱	(81)
四、真空蒸馏	(83)
五、钠中钙的除去	(83)
第二节 钠净化装置	(83)
一、熔钠槽	(84)
二、除油罐	(85)
三、粗过滤器	(86)
四、陶瓷过滤器	(87)
五、冷阱	(87)
六、贮钠罐	(88)
七、计量筒	(93)
八、气体净化系统	(94)
九、钠阀	(95)
十、加热与保温	(95)
十一、装置调试	(96)
十二、调试结果	(98)
第三节 钠化学回路	(99)
一、贮存桶	(100)
二、单相交流电磁泵	(100)
三、电磁流量计	(102)
四、加热器	(102)
五、缓冲罐	(103)
六、回热器	(103)
七、冷阱	(103)
八、加热和保温	(105)
第四节 阻塞计	(105)
一、原理	(107)

二、阻塞计的结构·····	(107)
三、操作步骤·····	(109)
四、使用效果·····	(110)
第五节 钠中非 金属杂质在线测量方法的概况·····	(116)
一、氧计·····	(116)
二、碳计·····	(119)
三、氢计·····	(123)
参考文献·····	(127)
第四章 高纯钠中微量杂质分析方法·····	(131)
第一节 金属钠中微量杂质分析的概况及特点·····	(131)
一、取样·····	(132)
二、样品处理·····	(132)
三、溶解金属钠的方法·····	(133)
四、大量基体钠的分离及欲测元素的富集·····	(134)
第二节 主要实验装置和设备·····	(134)
一、附有循环净化系统的惰气-真空 操作箱·····	(135)
二、钠回路取样器·····	(137)
三、真空蒸馏装置·····	(138)
四、高纯钠净化装置·····	(139)
五、氢气净化装置·····	(140)
第三节 主要杂质元素的分析方法介绍·····	(140)
一、钠中主要非金属杂质分析方法·····	(142)
二、钠中金属杂质分析方法·····	(147)
三、卤化物和其它非金属杂质分析方法·····	(154)
第四节 我国已建立的高纯钠中微量杂质分析	
方法·····	(155)
一、真空蒸馏法测定钠中微量氧·····	(155)
二、高温燃烧法测定钠中微量碳·····	(162)
三、真空蒸馏-原子吸 收法测定高纯钠中微量铁、	
钴、镍、铬、锰·····	(167)

四、金属钠中微量硅的测定·····	(172)
参考文献·····	(178)
第五章 钠的应用 ·····	(181)
第一节 概述·····	(181)
第二节 钠在无机反应方面的应用·····	(181)
一、制过氧化钠 (Na_2O_2) ·····	(181)
二、制超氧化钠 (NaO_2)·····	(185)
三、制氰化钠(NaCN)·····	(185)
四、制氨基钠(NaNH_2)·····	(187)
五、钠的放射性同位素·····	(189)
第三节 钠在有机反应方面的应用·····	(190)
一、制四乙基铅·····	(191)
二、制脂肪醇·····	(191)
三、制酮醇·····	(196)
四、制甲醇钠·····	(197)
五、制烷基钠和芳基钠·····	(200)
六、制染料靛兰·····	(202)
七、作聚合催化剂·····	(204)
八、作碳氢化合物的净化剂·····	(205)
第四节 钠在核工业及热、电方面的应用·····	(207)
一、钠作为传热介质·····	(207)
二、钠作为导电体·····	(210)
第五节 钠在稀有金属冶金中的应用·····	(211)
一、稀有金属冶金中常用的金属还原剂·····	(211)
二、钠热还原法生产金属钛·····	(212)
三、钠热还原氟钼酸钾生产金属钼·····	(216)
四、钠热还原法生产金属铌·····	(227)
五、钠热还原法生产金属锆·····	(228)
六、钠还原其他稀有金属·····	(228)
第六节 高纯氢氧化钠和钠电极·····	(229)

一、少量高纯氢氧化钠的制备.....	(229)
二、大量高纯氢氧化钠的制备.....	(230)
三、钠参考电极.....	(231)
四、钠离子选择电极.....	(233)
五、高纯钠汞齐的制取.....	(235)
第七节 用钠安全注意事项.....	(237)
参考文献.....	(239)
第六章 金属材料在液体碱金属及熔融盐中的腐蚀.....	(240)
第一节 金属材料在液体碱金属中的腐蚀.....	(240)
一、概述.....	(240)
二、结构材料金属元素和碱金属的相互溶解.....	(242)
三、氧对腐蚀的影响.....	(243)
四、氮对腐蚀的影响.....	(247)
五、碳对腐蚀的影响.....	(249)
六、氢对腐蚀的影响.....	(250)
七、氧、氮、氢的化合物对腐蚀的影响.....	(252)
八、钢材-液体钠体系中的腐蚀.....	(252)
第二节 金属材料在熔融氯化物中的腐蚀.....	(258)
第三节 金属材料在熔融氢氧化钠中的腐蚀.....	(261)
一、腐蚀热力学.....	(261)
二、几种金属材料的腐蚀行为.....	(261)
参考文献.....	(268)

第一章 钠的性质

钠元素是地球上分布最广的元素之一,丰度为2.36,占第六位。由于钠的化学性质极为活泼,在空气中极易氧化,所以自然界中不存在游离态的金属钠。它主要以氯化钠的形式存在于海水、湖泊之中。其矿石有芒硝(Na_2SO_4),钠长石 $[\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)]$ 等^[1]。此外,钠还以氰化物、硫酸盐、硼酸盐等矿物存在于世界各地。

钠是一种银白色的金属。其化学符号为“Na”是取自拉丁字的Natrium,其来源于碱,故命名为Sodium。

第一节 钠的结构

钠元素在元素周期表中位于第3周期IA族,是碱金属元素。由于它的原子外围电子构型为 $3s^1$,最外层仅有1个S电子,故又称为S区元素。其原子结构的特点是最外层仅有一个价电子,内层为稀有气体的电子层结构,即8电子壳层结构,这样的内层电子的屏蔽效应显著,使得它的一个价电子特别容易失去,从而使钠的第一电离势较小。在化学反应中,钠因容易失去一个电子,通常只有一种稳定的氧化态+1。钠在形成化合物时,多以离子键结合为特征,但在某些特殊的反应中,仍显示出一定程度的共价性。气态双原子“钠分子”—— Na_2 就是两个钠原子以共价键相结合的;钠的某些有机化合物也有微弱的共价特征。

热能和光能都可以激发钠原子发射。钠原子的特征光谱呈

黄色。表1-1列举了钠元素的某些特征常数。

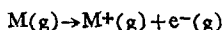
表 1-1 钠的某些特征常数^[2-4]

原子序数	符号	元 素 名 称	英 文 名	Sodium
11	Na		日 文 名	ナトリウム
国际原子量			德 文 名	Natrium
22.98977			俄 文 名	Натрий
宇宙间的存在量		地壳内的存在量		标准人体内的存在量
6.32×10 ⁴		2.36		0.15
基态电子的构型		第一电离能 (kJ·mol ⁻¹)		氧化态
[Ne]3S' ¹		502		⊕1 +1
金属半径(pm)	共价半径(pm)		离子半径(pm)	电 负 性
186	154		Na ⁺ 198, 95	0.9
标准电极电位(V)			天然同位素的质量数	
Na ⁺ + e = Na - 2.714			23(100)	
原子吸收光谱分析线(1×10 ⁻¹⁰ m)主要谱线				
3302.3		5890.0×5895.9		
发现年代及发现者				
1807年[英]SirH. Davy制得				

注：1. 元素在宇宙间的存在量：是指存在Si的16⁶个原子时各种元素的原子数。在括弧内的数字表示存在量的顺序位。

2. 元素在标准人体的存在量：是以70公斤标准人全身中各元素的分布的重量百分率表示的，是指成年人的平均化学成分而言的。

3. 元素在地壳内的存在量(也称丰度): 是指某元素在地壳内平均含量的多少, 以重量百分率表示, 这个百分率称做元素的克拉克值。
4. 金属半径: 金属晶体中, 两个相邻金属原子间距离的一半。
5. 共价半径: 单质双原子分子中, 原子核间距离的一半。
6. 离子半径: 在离子晶体中, 把各离子视为相互接触的球体时, 在两个相邻离子的核间距离即是正负离子半径之和, 这种半径叫离子半径。
7. 第一电离焓: 元素的第一电离焓是0K下1摩尔气态原子形成1摩尔一价阳离子时内能的变化 ΔU_0 , 此过程表示为:



本表列出的数据是在恒压和298K时上述过程的焓变 ΔH_{298} 。这些焓变数值由 ΔU_0 按下式计算得到的:

$$\Delta H_{298} = \Delta U_0 + \int_0^{298} [C_p(M^+) + C_p(e^-) - C_p(M)] dT$$

设 $M^+(g)$ 、 $e^-(g)$ 和 $M(g)$ 都是理想气体, 则它们的热容在0K时为零, 而在其它温度下为 $5R/2$, 故有

$$\Delta H_{298} = \Delta U_0 + \int_0^{298} \frac{5}{2} R dT = \Delta U_0 + 6.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

第二节 钠的主要物理性质

单质金属钠呈银白色, 质软而有延性。其晶体结构是由钠原子通过金属键结合起来的体心立方晶格。由于每一个钠原子只有一个价电子, 使其固体1摩尔原子体积较大($23.68 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), 因而使它的晶体中金属键结合力较弱, 这就使得金属钠有很低的密度、硬度、熔点。因此在讨论钠单质的物理性质时, 除了研究它的原子结构的特征外, 更应着重于它的晶体结构。

在钠的金属晶体中有活动性较大的自由电子, 因而它有良好的导电性。在光的作用下, 电子获得能量, 从金属表面逸出, 产生光电效应。

固体金属钠在371K时熔融成为银白色的液体, 其粘度约

18 c.

是 293K 水的粘度的 70%，在 $1.0132 \times 10^5 \text{ Pa}$ 下熔融时体积增大 2.7% 左右。钠的沸点是 1165K，钠蒸汽在低温时呈浅蓝色，高温下呈黄色。温度超过 573K，在钠的饱和蒸汽中单原子分子和双原子分子处于平衡状态； $\text{Na}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}$ ，随着温度升高，双原子数增加，但在过热蒸汽中双原子分子数则随温度升高而减小，钠的主要物理性质及数据列于表 1-2。

表 1-2 钠的主要物理性质^[2-4]

晶体结构	体心立方 m(8)
原子体积 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	23.68
密度 ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.97(293K); 0.78(液, 973K)
熔点(K)	370.96
沸点(K)	1165K
硬度(金刚石=10)	0.07
熔化时体积膨胀	2.7%
熔化热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2.6
汽化热($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	101
摩尔热容($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	28.23
比热容($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.23×10^3
导热系数($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1.42
热胀系数($\times 10^{-4} \cdot \text{K}^{-1}$)	0.706
电导率($\text{Ms} \cdot \text{m}^{-1}$, 25℃时)	21
电阻系数($\times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)	4.28
电阻温度系数($\times 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)	5.5
德拜温度(K)	158
逸出功(eV)	2.27
表面张力($\times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}$)	198(Ar)
切变模量($\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2}$)	190
结合能($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	108.70
摩尔焓($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	51.0
磁化系数($\times 10^{-6} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	+0.664

续表

原子核密度($\times 10^{24}\text{cm}^{-3}$)	0.025
热中子俘截面(靶)	0.534
摩尔熔化热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2.6
摩尔蒸发热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	99
摩尔升华热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	107
摩尔原子化热($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	109(293K)

表1-3 双原子分子(Na_2)的某些性质

由 $2\text{Na}(\text{g}) \rightarrow \text{Na}_2(\text{g})$ 的焓变: $\Delta H(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		-76.99
分解能	($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	73.3
共价半径 ($\times 10^{-10}\text{m}$)	实验值	3.08
	配位数为12时计算值	3.94

第三节 钠的主要化学性质

钠是周期系中最活泼的金属元素之一，具有很高的反应活性。它能与电负性较大的非金属元素如氧、硫、氮、氢以及卤素等直接作用，一般是形成离子型化合物。钠的标准电极电位为-2.74伏。可见，钠在水溶液中是一种很强的还原剂。它遇水发生剧烈反应，生成氢氧化物并放出氢气；它能从非氧化性的酸中置换出氢气生成相应的盐；在高温下钠能夺取氧化物中的氧或氯化物中的氯，将金属还原。例如： $\text{TiCl}_4 + 4\text{Na} = \text{Ti} + 4\text{NaCl}$ 。尽管钠价格较贵，但它作为还原剂，仍然被利用在稀有金属的生产上。

钠在有机合成上用作还原剂。它能与醇、醚等多种有机试

剂反应生成钠的有机化合物。

钠及其离子有特征的火焰颜色——黄色，因此在分析化学上常利用焰色反应来检验它们。

极高的化学反应活性及腐蚀性，使钠在空气中极易形成氧化物或碳酸钠的覆盖层。因此必须将钠浸没在真空泵油、机油里或放置在充有惰性气体的密封容器中贮存。在使用钠的全部操作中必须佩戴防护眼罩；钠或钠齐不能用手触及，也不能与水接触，现将钠的重要无机反应列于表1-4。

5.2.3.12

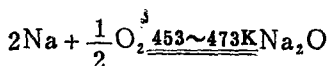
表1-4 钠的重要无机反应^[5,6]

反 应	说 明
$2\text{Na} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{O}$	氧过量则生成过氧化钠
$\text{Na} + \frac{1}{2}\text{H}_2 = \text{NaH}$	在300℃以上反应剧烈，生成白色的离子型化合物
$\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2$	反应急烈
$2\text{Na} + \text{S} \xrightarrow{\text{高温}} \text{Na}_2\text{S}(\text{S})$	反应急烈，也有多硫化物产生
$\text{Na} + \frac{1}{2}\text{X}_2 = \text{NaX}$	X=氟、氯、溴、碘
$3\text{Na} + \text{E} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_3\text{E}$	E=P、As、Sb、Bi
$2\text{Na} + 2\text{NH}_3(\text{g}) \xrightarrow{\text{Fe或FeCl}_3} 2\text{NaNH}_2 + \text{H}_2$	
$4\text{Na} + \text{O}_2 + 2\text{CO}_2 = 2\text{Na}_2\text{CO}_3$	
$4\text{Na} + \text{TiCl}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{Ti} + 4\text{NaCl}$	
$2\text{Na} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{无水}) = 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2 \uparrow$	
$2\text{Na} + 2\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{110^\circ\text{C}} 2\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2$	

一、钠与氧的反应

钠可以生成氧化钠 (Na_2O)，含有 O^{2-} 离子；过氧化钠 (Na_2O_2)，含有 O_2^{2-} 离子；超氧化钠 (NaO_2)，含有 O_2^- 离子。前两种是反磁性物质，后一种是顺磁性物质。

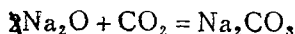
1. 氧化钠 在不含 CO_2 的空气中，精心控制工艺条件将钠加热，生成氧化钠；若用过量的金属钠与过氧化钠反应也可以制得氧化钠。例如：



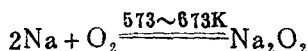
或



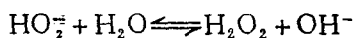
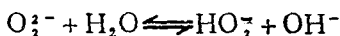
氧化钠是一种强碱性的白色粉末。它是一种非常有效的干燥剂，也是一种强腐蚀剂。氧化钠的熔点为 1193K ，它具有 NaCl 型晶格，易溶于水，与水化合生成相应的氢氧化钠。与二氧化碳生成碳酸钠。



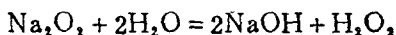
2. 过氧化钠 它是最常见的碱金属的过氧化物，也是钠的氧化物中最重要的一种。工业上制备过氧化钠是把钠片放在铝制的容器中，加热使钠熔化，通入一定量的不含 CO_2 的干燥空气，维持温度在 $453\sim 473\text{K}$ 之间，钠被氧化为 Na_2O_2 ，进而增加气流量，并迅速提高温度至 $573\sim 673\text{K}$ 即得 Na_2O_2 粉末



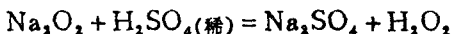
过氧化钠呈淡黄色，易吸潮，由于水解作用，它的溶液呈碱性，在溶液中有如下的电离：



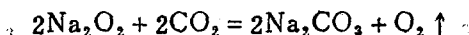
它与水或稀酸在室温下反应生成过氧化氢：



或

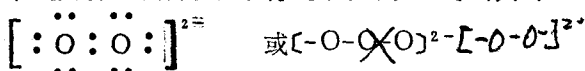


所生成的 H_2O_2 立即分解放出氧气。此外，过氧化钠与二氧化碳反应也能放出氧气：



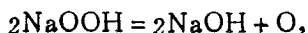
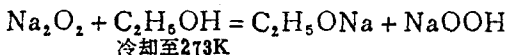
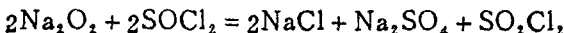
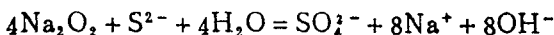
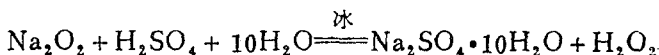
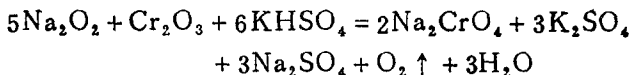
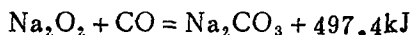
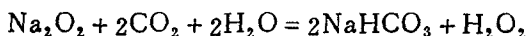
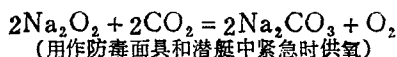
所以过氧化钠在工业上用作漂白剂，供氧剂。

在过氧化钠的分子中有过氧负离子 O_2^{2-} 存在，其结构为：



过氧负离子在反应中很容易夺取电子。因此过氧化钠是一种强氧化剂。它能强烈地氧化一些金属，例如它能把Fe氧化成 FeO_4^{2-} ；将它与不溶于酸的一些矿石共熔可使矿石分解；在常温下能把所有的有机物转化成为碳酸盐。

Na_2O_2 在熔融时几乎不分解，但遇到棉花、木炭或铝粉等还原物质时，就会发生爆炸，使用时应注意安全。 Na_2O_2 的重要无机化学反应方程式见下^[7]：



氧化钠、过氧化钠的有关性质列于表1-5。