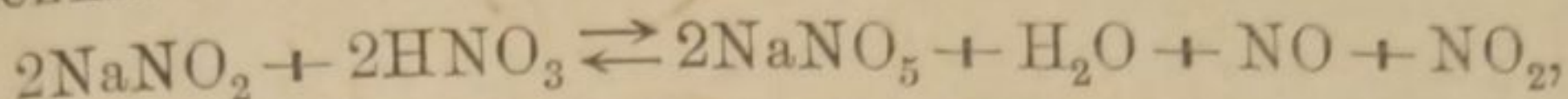


ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ
 ЛАБОРАТОРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОЙ N₂O₄

И. Е. Иошина и О. П. Спиридонова

Лаборатория технологии неорганических веществ Горьковского индустриального института

Из существующих методов лабораторного получения NO₂ [действие азотной кислоты на олово, медь, разложение Pb(NO₃)₂] наиболее удобным является нижеописываемый метод, заключающийся в действии азотной кислоты на NaNO₂, согласно уравнению:



с последующим окислением NO в NO₂ и конденсацией N₂O₄. В качестве сырья брались нитрит натрия „чистый“ следующего состава:

NaNO ₂	98%	Тяжелые металлы сероводород. группы	0.001
Хлориды (Cl)	0.04	Железо	0.001
Сульфаты (SO ₄)	0.03	Калий	0.01
		Нерастворимые в воде вещества	0.01

Описание схемы установки

Нитрит натрия в количестве 300—400 г загружался в круглодонную колбу (1) (рис. 1) емкостью в 1.5 л, в которую с помощью сифона по каплям из бутылки (2) приливалась химически чистая азотная кислота крепостью 50—60%.

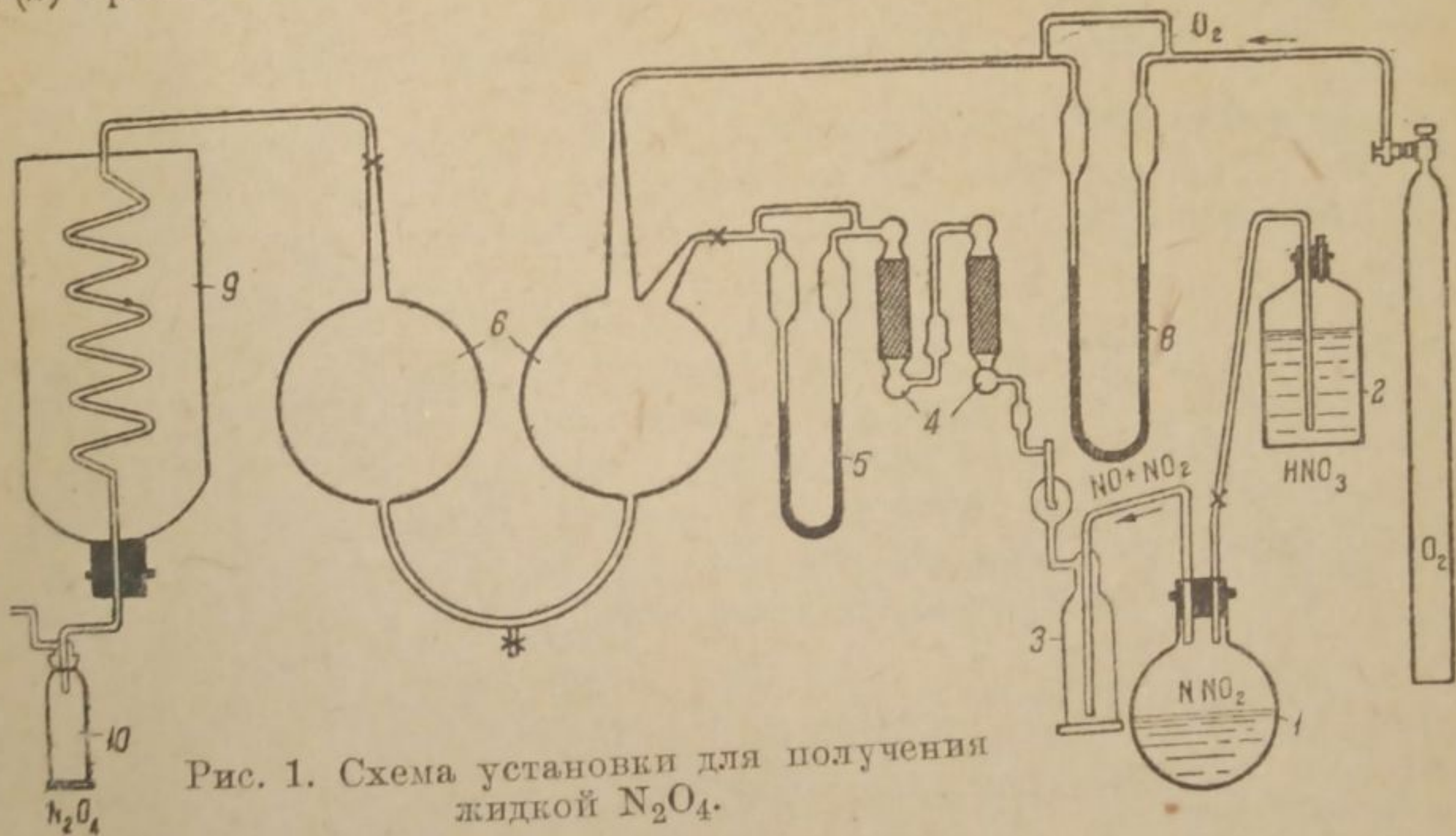


Рис. 1. Схема установки для получения жидкой N₂O₄.

Выделившийся из колбы газ содержал некоторое количество хлора в виду присутствия последнего в нитрите натрия. С целью удаления хлора из газа последний пропускался через дрексель (3) с налитым в него 5% раствором AgNO₃. Для осушки и отделения брызг газ из дрекселя направлялся в 2 колонки (4): одна с P₂O₅, нанесенной на стеклянную вату, другая с одной стеклянной ватой, и далее через реометр (5), наполненный вазелиновым маслом, газ поступал в окислительный объем (6), где NO окислялась в NO₂.

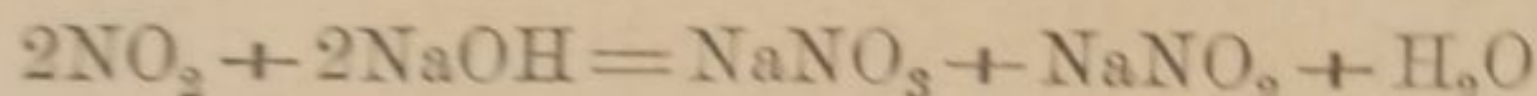
Для легкости смены по мере надобности сушильного агента на свежую порцию, колонка с P₂O₅ установлена на шлифах. Кислород в окислительный

объем подавался из баллона (7) через реометр (8). Из окислительного объема газ поступал в холодильник (9), в котором шел процесс полимеризации NO_2 и конденсации N_2O_4 . Жидкая N_2O_4 собиралась в приемнике (10).

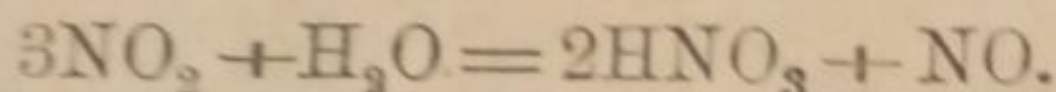
Количество подаваемого кислорода, кроме реометра, регулировалось еще по окраске жидкости в приемнике. При недостатке кислорода конденсат имел голубовато-зеленый цвет из-за наличия N_2O_3 . Для конденсации N_2O_4 газ охлаждался смесью поваренной соли и льда до 0° .

При данной температуре упругость паров NO_2 над жидкой N_2O_4 равна $0,34 \text{ атм.}^1$ Однако в виду того, что в газе содержится незначительный процент неконденсирующегося газа (NO и O_2), можно сделать заключение, что при температуре 0° основная часть NO_2 конденсировалась, и дальнейшее понижение температуры незначительно повысило бы величину конденсации. Полученная жидкая N_2O_4 в отдельной пробе анализировалась на присутствие хлора с помощью 5% раствора AgNO_3 . В случае наличия хлора в жидкой N_2O_4 , последнюю обрабатывали сухим AgNO_3 (на 200 мл жидкости давали около 0,2 г AgNO_3 и после отстаивания жидкость декантировали). Жидкая N_2O_4 в большинстве случаев оседала из одного слоя.

Несмотря на то, что газ пропускался через колонку с P_2O_5 , небольшое количество влаги в газе оставалось и конденсировалось в холодильнике вместе с N_2O_4 с образованием азотной кислоты. С целью разложения азотной кислоты жидкость обрабатывали сухой P_2O_5 и подвергали процессу дефлегмации при температуре $23-24^\circ$. Из существующих водоотнимающих веществ приемлемым для данного случая является P_2O_5 , так как все другие реагируют с окислами азота (как с жидкими, так и с газообразными). В частности, окислы азота реагируют с CaCl_2 с выделением хлора, который при конденсации окислов азота частично растворяется в жидкой N_2O_4 , загрязняя продукт. При многократных анализах полученной жидкости путем поглощения испаренной N_2O_4 щелочью и титрования части раствора KMnO_4 мы всегда устанавливали избыток соли азотной против азотистой кислоты, в то время как, исходя из реакции поглощения NO_2 щелочью:



мы должны бы иметь 50% соли азотной и 50% соли азотистой кислоты. Это явление объясняется тем, что с NO_2 реагирует не только NaOH , но и водяной пар, находящийся над раствором щелочи, по уравнению:



Таким образом часть азотистой кислоты восстанавливается до NO , окисляя при этом другую часть азотистой кислоты до азотной. По данным Chambers'a² количество NO_2 , реагирующее по данной реакции, зависит от крепости раствора щелочи, а именно: чем слабее раствор, тем больше удельный вес этой реакции. В заключение укажем, что при окислительном объеме около 28 л и поверхности охлаждения $0,19 \text{ м}^2$ мы получали на установке до 700 мл жидкой N_2O_4 за 7 час. работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Landolt, II, 1347 (1923). — 2. F. S. Chambers a. T. K. Sherwood. Ind. Eng. Chem., 12, 1415 (1937).

Поступило в Редакцию
25 января 1938 г.

Редактор О. Е. Звягинцев

Техн. редактор Р. С. Волховер

Сдано в набор 16/V 1939 г.

Подписано к печати 22/VI 1939 г.

Формат бум. $70 \times 105\frac{1}{16}$ Печ. л. 10+3 вкл. Учет.-авт. л. 15,25. Тип. зн. в печ. л. 66 576.

Ленгорлит № 2873. Тираж 3100. АНИ № 1120. Заказ 468.

Типо-литография Издательства Академии Наук СССР. Ленинград, В. О., 9 линия, 12

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. A. P. Belopolekij, A. A. Taperova und M. N. Šulgina. Die physiko-chemische Analyse auf dem Gebiete der schwefelsauren Umarbeitung der Phosphate	13
2. D. A. Epstein und L. A. Čirkova. Das System NO—NO ₂	16
3. I. I. Iskoldskij. Die Flüchtigkeit der Salze mit Wasserdampf	25
4. T. G. Ljapunčova und A. I. Barašenkova. Die anodische Oxydierung (Schwärzung) des Kupfers und des Messings	33
5. A. V. Pamfilov und G. N. Kiparisov. Die Wasserstoffexponenten der wässerigen Suspensionen von Pigmenten als Kriterium der Antikorrosionswirkung der letzteren	37
6. E. J. Vineckaja. Die physiko-chemischen Grundlagen der Gagatdispergierung bei der Bearbeitung desselben durch Schneiden oder Schleifen	38
7. S. M. Kočergin. Zur Theorie und Praxis der Nickelgalvanoplastik	45
8. S. A. Vigdorov. Über die Darstellungsmethoden des gelben Blutlaugensalzes aus Calciumcyanamid	49
9. N. V. Eršov und E. A. Meerson. Die gegenseitige Löslichkeit des Brennschieferbenzins und Aethylalkohols bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart von Stabilisatoren	54
10. K. F. Pavlov, K. I. Lopatin, S. D. Polij und S. P. Šaikind. Die Reinigung der wasserstoffhaltigen Gase von Acetylen durch Hydrierung	63
11. A. V. Topčiev und J. M. Pauškin. Über die heterogene Katalyse der Benzolsulfierung mittels Schwefeltrioxyd bei Temperaturen 250—450°	68
12. S. P. Cikin. Zur Frage der Ausnutzung von Rektifikationsresten der Benzolkohlenwasserstoffe	71
13. T. I. Rudneva und N. I. Nikitin. Zum Studium des Lerchelignins nach der Alkalischnmelzmethode	75
14. I. M. Orlova und N. I. Nikitin. Über das Lignin und die methylierten Kohlenhydrate, die aus dem Tannenholzstoff mittels Dioxan extrahiert werden	84
15. S. N. Danilov, J. M. Goldfarb und E. V. Zaiceva. Der Einfluss des Aschengehalts auf die Eigenschaften der Acetylzelluloselösungen	98
16. I. Šettle und P. Popov. Eine vergleichende Aetherification der Zellulose und Hydratzellulose. Mitteilung IV	101
17. O. M. Efimenko. Über die chemische Zusammenstellung der Ferule	104
18. M. D. Tiličeev. Die Kinetik des Kohlenwasserstoff-Krackens unter Druck. Mitteilung I	112
19. P. P. Viktorov und G. I. Friedland. Der Einfluss natürlicher Beimengungen zur Zellulose auf die Färbungsfähigkeit der Baumwollfaser. Mitteilung II	113
20. V. P. Zaleskij. Der Nitroseprozess	124
21. V. A. Nazarenko. Über die Reaktionen von Aminophenolen mit Kupfer und Eisen	151
22. V. E. Tiščenko und A. M. Samsonia. Bestimmung des Stickstoffs in den Komplexcyanosalzen der schweren Metallen	160

Цена 6 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА
НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР
на 1939 г.

№№ п/п	НАИМЕНОВАНИЕ ЖУРНАЛА	Число номеров в год	Подписная цена			
			на 12 м.		на 6 м.	
			р.	к.	р.	к.
1	ВЕСТНИК АКАДЕМИИ НАУК	12	30	—	15	—
2	ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, русск. издание	36	108	—	54	—
3	ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК, иностр. издание	36	108	—	54	—
4	МАТЕМАТИЧЕСКИЙ СБОРНИК	10	60	—	30	—
5	МАТЕМАТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ (Известия АН, сер. матема- тическая)	6	36	—	18	—
6	ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ (Известия АН, сер. геологи- ческая)	6	36	—	18	—
7	ЖУРНАЛ ГЕОГРАФИИ И ГЕОФИЗИКИ (Известия АН, сер. географическая)	6	36	—	18	—
8	ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ	12	72	—	36	—
9	ХИМИЧЕСКИЙ РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ	12	84	—	42	—
10	ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ БИОЛОГИИ (б. серия биологическая)	6	54	—	27	—
11	ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ БИОЛОГИИ	6	42	—	21	—
12	ЗООЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ	6	42	—	21	—
13	АВТОМАТИКА И ТЕЛЕМЕХАНИКА	6	36	—	18	—
14	ЖУРНАЛ ОТДЕЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (б. Известия отделения технических наук)	10	60	—	30	—
15	ПРИРОДА	12	36	—	18	—
16	АСТРОНОМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ (Известия АН, сер. астро- номическая)	6	21	—	10	50
17	ЗАПИСКИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА	4	32	—	16	—
18	ИЗВЕСТИЯ ГЕОГРАФИЧЕСКОГО ОБЩЕСТВА	4	24	—	12	—
19	ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИ- ЗИКИ	12	72	—	36	—
20	ЖУРНАЛ ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ	24	120	—	60	—
21	ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ (на иностр. яз.)	12	48	—	24	—
22	ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ	12	72	—	36	—
23	ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ	24	96	—	48	—
24	ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ	12	72	—	36	—
25	АСТА PHYSICOCHEMICA URSS (на иностр. яз.)	12	90	—	45	—
26	СОВЕТСКАЯ БОТАНИКА	8	48	—	24	—
27	ЖУРНАЛ МИКРОБИОЛОГИИ	10	60	—	30	—
28	ПОЧВОВЕДЕНИЕ	12	72	—	36	—
29	БОТАНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ	6	24	—	12	—
30	НАУКА И ЖИЗНЬ	12	21	—	10	50

ПОДПИСКУ И ДЕНЬГИ НАПРАВЛЯТЬ: Москва, Б. Черкасский пер., д. № 2.

„АКАДЕМКНИГА“

Т/сч. № 150376 в Московской Городской Конторе Госбанка.