

ОКИСЛЕНИЕ ОКСИ АЗОТА В АЗОТНЫЙ АНГИДРИД ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ОЗОНОМ ПРИ ДЕЙСТВИИ ТИХОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА

Н. Кобозев, М. Темкин и С. Фрайберг

Лаборатория неорганического катализа Московского исследовательского химического института

Окислительное действие озона на окислы азота до сих пор было количественно изучено только для случаев взаимодействия озона с азотноватым ангидридом¹ (соответственно двуокисью азота), которое протекает почти мгновенно по следующему уравнению:



Что касается окиси азота, то хотя применение озона и электрического разряда к окислению нитрозных газов составляет предмет нескольких патентов,² однако эта реакция не изучена даже со стороны выяснения стехиометрических соотношений.

Поэтому в нашей работе преимущественное внимание было обращено на определение стехиометрических отношений и прежде всего на выбор одного из двух а priori возможных уравнений реакции:



Кроме того, в целях выяснения специфического действия электрического поля на окисление окиси азота, нами было изучено влияние тихого разряда на реакцию в смеси воздуха и NO.

Описание прибора

Главную часть прибора составлял озонатор типа Бертело, соединенный с трансформатором на 10 000 V, питавшийся переменным током городской сети. Напряжение в первичной обмотке поддерживалось постоянным при помощи реостата. Прибор был сконструирован так, что позволял смешивать окись азота с воздухом непосредственно перед озонатором или после озонатора. Таким образом можно было сравнить действие тихого разряда на смесь окиси азота и воздуха с действием озона, произведенного разрядом той же интенсивности на окись азота. Во время опыта воздух и смесь окиси азота с азотом пропускались из градуированных и снабженных манометрами газометров с постоянной скоростью, контролируемой реометрами. Разбавление окиси азота азотом служило для получения требовавшихся низких концентраций окиси азота.

¹ D. Helbig. Atti della Reale Accad. dei Lincei V Rendiconti 211 (1903); O. Wulf, Daniels, S. Karrer. Journ. Amer. chem. Soc. 44, 2398 (1922); H. Schumacher u. G. Sprenger. Zts. phys. Chem. 140, 281 (1929).

² См. Brauer и D'Ans. Fortschritte in der anorg.-technisch. Industrie. S. 531—533; нем. патенты №№ 440657, 443338, 424728.

После озонатора газы проходили реакционную колбу, объемом в 610 см³, где застаивались некоторое время, а затем поступали в промывалки, где происходило поглощение газов. Промывалки включались не сразу, а после того, как прибор был продут 2,5 л смеси газов; в большинстве опытов через промывалки пропусклось 4 л смеси газов. По окончании опыта содержимое промывалок немедленно анализировалось, как описано ниже. Для определения выхода озона опыт производился таким же образом с тем отличием, что через прибор пропускался один воздух. Части прибора, проходившиеся газами после озонатора, были спаяны или соединены шлифами. Окись азота получалась по В. А. Нойесу¹ действием серной кислоты на нитрит натрия. Азот брался из бомбы. Газы по выходе из газометров осушались серной кислотой.

Методы анализа газов

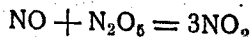
Анализ исходной смеси окиси азота и азота производился обычным путем в газовой бюретке Бунте. Поглощающим раствором служил раствор перманганата калия и серной кислоты. Озон поглощался по Leclery целочным раствором иодистого калия.²

При поглощении озона в промывалках обычного типа образуется туман иодноватого ангидрида. Образование тумана удалось избежать применением промывалки, снабженной Шоттовским стеклянным фильтром. Одной промывалки было достаточно для полного поглощения озона. По окончании поглощения раствор подкислялся серной кислотой и выделившийся иод оттитровывался.

Азотный ангидрид, получавшийся в парообразном состоянии, поглощался водой в промывалке обычного типа; возникавший при этом туман азотной кислоты поглощался в следующей промывалке, наполненной водой и снабженной стеклянным фильтром. Растворы из обеих промывалок соединялись и титровались раствором едкого натра.

При анализе смесей азотного ангидрида и озона с воздухом применялись три промывалки, причем в первых двух происходило поглощение азотного ангидрида, а в последней озона.

Метод анализа воздуха, содержащего смеси двуокиси азота с азотным ангидридом или окисью азота, более сложен. Нужно заметить, что одновременное существование азотного ангидрида и окиси азота в газовой смеси невозможно, так как они мгновенно взаимодействуют по уравнению:³



Присутствие озона в смеси также исключается, так как он реагирует практически мгновенно как с двуокисью азота, так и с окисью азота, как будет показано ниже.

Анализ смесей окислов азота производился также посредством трех промывалок, из которых две последние были снабжены стеклянными фильтрами. В первые две наливался раствор едкого натра, в последнюю — раствор перманганата калия, подкисленного серной кислотой. По окончании опыта раствор едкого натра доводился до определенного объема, и часть его титровалась раствором соляной кислоты с метил-рогом в качестве индикатора до явственно розовой окраски. Результаты титрования (убыль количества едкого натра) давал сумму азотной и азотистой кислот. Другая часть раствора выливалась в бюретку, и ею титровалось отмеренное количество раствора перманганата калия, подкисленного серной кислотой, соблюдая обычные условия при определении азотистой кислоты по Lunge. Таким образом определялось количество азотистой кислоты. Количество перманганата в последней

¹ N. Noyes. Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 2170 (1925).

² См. Lunge. Chem. techn. Untersuchungsmethoden. I, 286.

³ I. Busse и F. Daniels. Journ. Am. chem. Soc. 49, 1957 (1927); G. Sprenger. Zts. phys. Chem. 136, 49 (1926).

промывалке определялось иодометрически. Способ расчета показан в табл. 1, где введены следующие обозначения:

(NaOH) — убыль количества едкого натра в первых двух промывалках, выраженная в см^3 1-н. раствора.

(KMnO_4) — количество перманганата калия, эквивалентное раствору в первых промывалках, выраженное в см^3 1-н. раствора.

$(\text{KMnO}_4)'$ — убыль количества перманганата калия в последней промывалке, выраженная также в см^3 1-н. раствора.

(NO) , (NO_2) , (N_2O_5) — поглощение количества этих веществ, выраженные в миллимолях (тысячах долях грамм-молекул).

ТАБЛИЦА 1

| №-по рядку | Результаты титрования щелочного раствора | Убыль титра перманганата | Состав смеси | Формулы расчета |
|------------|--|--------------------------|--|---|
| 1 | $[\text{NaOH}] = \frac{1}{2}[\text{KMnO}_4]$ | $[\text{KMnO}_4]'$ | NO и NO_2 $(\text{NO}) > (\text{NO}_2)$ | $(\text{NO}_2) = \frac{[\text{NaOH}]}{2} = \frac{[\text{KMnO}_4]}{4}$ $(\text{NO}) = (\text{NO}_2) + \frac{(\text{KMnO}_4)'}{3}$ |
| 2 | $(\text{KMnO}_4) > [\text{NaOH}] > \frac{1}{2}(\text{KMnO}_4)$ | $(\text{KMnO}_4)' = 0$ | NO и NO_2 $(\text{NO}) < (\text{NO}_2)$ | $\text{NO}_2 = \frac{3(\text{NaOH}) - (\text{KMnO}_4)}{2}$ $\text{NO} = \frac{(\text{KMnO}_4) - (\text{NaOH})}{2}$ |
| 3 | $(\text{KMnO}_4) < [\text{NaOH}]$ | $(\text{KMnO}_4)' = 0$ | NO_2 и N_2O_5 | $\text{NO}_2 = \frac{(\text{KMnO}_4)}{(\text{NaOH}) - (\text{KMnO}_4)}$ $(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{(\text{NaOH}) - (\text{KMnO}_4)}{2}$ |

Результаты опытов

Предварительно нами был определен выход озона в озонаторе при различных скоростях воздуха и напряжениях в первичной обмотке трансформатора. Оказалось,

ТАБЛИЦА 2

| № по рядку | Объем воздуха в л | Продолжит. опыта в минутах | Колич. O_3 в см^3 гипосульфита | Выход O_3 в минуту |
|------------|-------------------|----------------------------|--|-----------------------------|
| 1 | 4 | 12,2 | 18,55 | 1,52 |
| 2 | 4 | 12,6 | 18,9 | 1,50 |
| 3 | 4 | 62,6 | 19,15 | 1,52 |
| 4 | 3 | 9,33 | 13,7 | 1,47 |
| 5 | 3 | 12,5 | 20,9 | 1,67 |
| | | | Средн. | 1,54 |

что в той области скоростей воздуха, в которой мы работали, количество озона, образовавшегося в озонаторе в 1 мин., мало менялось с изменением скорости. Поэтому нами было определено это количество при скоростях, по возможности близких к скоростям, применявшимся нами в опытах по взаимодействию между окисью азота и озоном. Эти скорости были близки к 0,30 — 0,32 л в минуту. В среднем из пяти опытов выход озона был равен 0,0753 миллимолей в минуту, т. е. около 0,5% по объему.

Приводим результаты этих опытов при напряжении 110 V в первичной обмотке (10 000 V во вторичной), выраженные в см^3 0,0978-н. раствора гипосуль-

фита натрия (табл. 2). В озонаторе получалось также очень незначительное количество N_2O_5 (табл. 4, последняя строка).

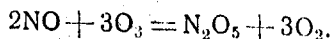
Результаты опытов по окислению окиси азота избытком озона приведены в табл. 3. Количества веществ в этой и следующих таблицах указаны в тысячных долях моля. Объем воздуха, пропускавшийся во время опыта, был равен 4 л при давлении 90—100 мм сверх атмосферного и температуре 10—12°. Скорость воздуха во всех опытах была той же, что и при определении выхода озона. Количество озона в нем равнялось продолжительности опыта, умноженной на выход озона в минуту.

Смесь окиси азота и азота с содержанием NO, близким к 10%, пропусклась со скоростью 10 см³ в минуту. Указанные скорости соответствуют пребыванию смеси в реакционном сосуде в течение приблизительно 2 мин.; однако реакция заканчивалась гораздо скорее в месте смешения газов, так как лишь в месте соприкосновения газов наблюдалась

полоса желтой окраски NO₂, а в реакционном сосуде смесь была уже бесцветна, что указывает на полное окисление до N₂O₅. Температура реакции комнатная.

Что касается полноты окисления NO в HNO₃, то средний (из 9 опытов) результат дает 99%, т. е. практически полное окисление NO.

Это с несомненностью следует и из обезвреживания газов. Средняя величина отношения количества прореагировавшего O₃ к количеству полученной HNO₃, равная 1,48 в пределах ошибок опыта, совпадает с величиной 1,5, показывая, что реакция протекает по уравнению:



Хотя распад O₃ и ускоряется в присутствии N₂O₅,¹ скорость его все же недостаточно велика, чтобы сказаться на результатах опытов.

Опыты по окислению NO недостаточным количеством O₃ представлены в табл. 4. Эти опыты отличались от описанных выше лишь тем, что смесь N₂ и NO пропусклась с вдвое большей скоростью 20 см³ в минуту. В этих опытах смесь в реакционном сосуде имела желтую окраску, указывавшую на образование NO₂.

Из таблицы видно, что при некотором недостатке озона образуется N₂O₅ и NO₂, а при большем—только NO₂, и остается непрореагировавшая NO.

Опыты по окислению NO в смеси с воздухом в озонаторе (табл. 6) были поставлены так, что воздух и смесь окиси азота с азотом пропусклись с теми же скоростями,

которые при смешении газов после озонатора давали полное окисление до N₂O₅ и некоторый остаток O₃. При смешении газов перед озонатором смесь при достижении реакционного сосуда была окрашена, и анализ указывает на то, что N₂O₅ не образуется вовсе (опыты № 1 и 2). Последний опыт (№ 3) был произведе-

ТАБЛИЦА 3

| № опыта | Взято NO | Взято O ₃ | Прореагир. O ₃ |
|---------|----------|----------------------|---------------------------|
| | | | Получ. HNO ₃ |
| 1 | 0,666 | 1,424 | 1,53 |
| 2 | 0,874 | 1,399 | 1,28 |
| 3 | 0,522 | 0,919 | 1,34 |
| 4 | 0,628 | 0,813 | 1,41 |
| 5 | 0,663 | 0,914 | 1,22 |
| 6 | 0,574 | 0,914 | 1,91 |
| | | | В среднем . . . 1,48 |

ТАБЛИЦА 4

| № опыта | Взято | | Получено | | |
|---------|-------|----------------|-------------------------------|-----------------|------|
| | NO | O ₃ | N ₂ O ₅ | NO ₂ | NO |
| 1 | 1,13 | 0,914 | нет | 1,04 | 0,12 |
| 2 | 1,01 | 1,005 | 0,26 | 0,68 | нет |

¹ Schumacher и Sprenger. Zts phys. Chem. 135, 77 (1928); Ber. 2, 267 (1929).

ден с 1% смесью NO и N₂. При этом были получены N₂O₅ и озон. Сравнивая количество озона в этом опыте с количеством озона, получавшимся при отсутствии NO в смеси, мы видим, что очень малое количество NO—0,03% по объему снижает выход O₃ в 4¹/₂ раза¹

Для сравнения мы пропустили газы с теми же скоростями, как и в опытах № 1 и 2, причем ток в озонаторе не был включен, и шло простое окисление воздухом.

Результаты опыта (табл. 6) в пределах ошибок совпадают с результатами опытов № 1 и 2 табл. 5. Отсюда видно, что при содержании NO около 0,3—0,4% разряд в озонаторе не оказывает заметного ускоряющего действия на окисление NO в NO₂.

Что касается N₂O₅, то оно получается только в том случае, когда в озонаторе начинает образовываться озон (табл. 5, опыт № 3), т. е. при малых содержаниях NO; таким образом никакого специфического ускоряющего действия на окисление NO в N₂O₅ разряд в озонаторе сам по себе также не оказывает.

Кроме окисления NO нами был сделан ряд опытов по действию озона на закись азота, причем никакого заметного окисления не было констатировано.

ТАБЛИЦА 5

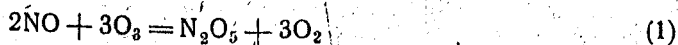
| № опыта | Взято NO | % NO в смеси с воздухом | Получено | | | | Сумма найден. | Получ. NO ₂ Исход. NO | Получ. N ₂ O ₅ Исход. NO |
|-------------------|----------|-------------------------|-------------------------------|-----------------|-------|----------------|---------------|-------------------------------------|---|
| | | | N ₂ O ₅ | NO ₂ | NO | O ₃ | | | |
| 321 | 0,722 | 0,38% | Нет | 0,490 | 0,148 | Нет | 0,638 | 0,68 | 0 |
| | 0,677 | 0,35% | Нет | 0,489 | 0,130 | Нет | 0,619 | 0,72 | 0 |
| | 0,060 | 0,031% | 0,033 | нет | нет | 0,203 | 0,066 | 0 | 1,10 |
| Средн. из 5 опыт. | 0 | 0 | 0,005 | Нет | Нет | 0,922 | — | — | — |

ТАБЛИЦА 6

| № опыта | Взято NO | % NO в смеси с воздухом | Получено | | Сумма найден. N | Получ. NO ₂ Исходн. NO |
|---------|----------|-------------------------|-----------------|-------|-----------------|--------------------------------------|
| | | | NO ₂ | NO | | |
| 1 | 0,588 | 0,30% | 0,366 | 0,084 | 0,450 | 0,62 |

Обсуждение результатов

Установленное нами уравнение реакции:



можно рассматривать как сумму следующих:



¹ Это наше наблюдение вполне совпадает с наблюдением Jullian d'a. Bull. Acad. Roy. Belg. 12, 914 (1927).

из них уравнение (3) установлено Wulf, Daniels и Karrer, а также Schumacher и Sprenger (loc. cit.).

Уравнения (1) и (3) или (2) и (3) полностью решают вопрос о стехиометрических отношениях при взаимодействии нитрозных газов с озоном. Очевидно, что протекание реакции



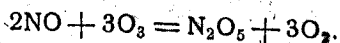
не меняет результатов.

Опыты табл. 2 показывают, что при содержании в воздухе даже 0,5% озона, он все же реагирует с окисью азота настолько быстро, что кислород не успевает принять заметного участия в окислении. Таким образом скорость окисления окиси азота озоном во много раз выше скорости окисления кислородом. С этой точки зрения эта реакция (также и реакция окисления озоном NO_2) представляет значительный теоретический интерес, особенно в связи с возможностью изучения ее методом Polanyi—по измерению ширины реакционной зоны (по окраске NO_2).

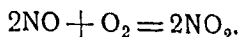
В отношении технического использования этой реакции результаты наших опытов с несомненностью показывают, что для ускорения окисления нитрозных газов их надо смешивать с готовым озоном, а не пропускать через поле электрического разряда.

Результаты

1. Изучена реакция между озоном и окисью азота и установлено следующее стехиометрическое уравнение реакции:



Написанная реакция протекает почти мгновенно и во всяком случае с значительно большей скоростью, чем реакция



2. Изучено действие электрического разряда на смесь воздуха и NO и показано, что электрическое поле не оказывает сколько-нибудь заметного действия ни на окисление NO в NO_2 , ни на окисление NO в N_2O_5 .

Подтверждено наблюдение Julliard'a о сильном снижении процента озонирования в присутствии ничтожных примесей NO .

3. Испытано действие озона на N_2O и показано, что окисления в этом случае практически не наблюдается.

Поступило в Редакцию
31 декабря 1932 г.