

Получение жидких газов.

Диоксид азота

В.Н. Витер

Некоторые газы обладают сравнительно высокой температурой кипения, что дает возможность получить их в жидком состоянии даже в условиях домашней лаборатории. Как пример можно привести диоксид азота ($T_{\text{кип}} = 21.1^{\circ}\text{C}$), бутан ($T_{\text{кип}} = -0.5^{\circ}\text{C}$) и диоксид серы ($T_{\text{кип}} = -10.0^{\circ}\text{C}$). Принципиальная схема установки для сжижения газов довольно проста. Газ получают в колбе (1) с помощью подходящей реакции или берут из баллона. Далее газ проходит через U-образную трубку (2) с осушителем (например, хлористый кальций) и попадает во вторую U-образную трубку (4), опущенную в большой сосуд с охлаждающей смесью (3). В последней трубке газ частично конденсируется.

Для начала рассмотрим, как готовить охлаждающие смеси.

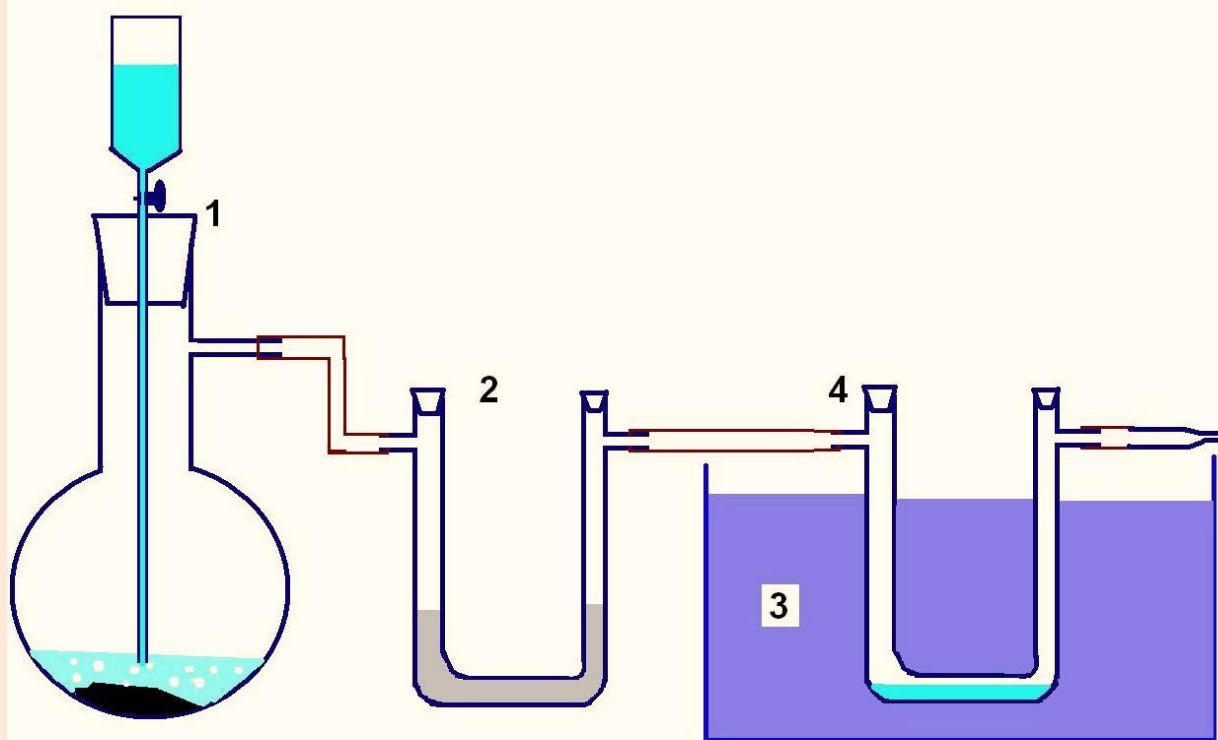


Схема установки для получения жидких газов

1 - колба для получения газа, 2 – U-образная трубка с осушителем (для простоты может быть опущена), 3 – охлаждающая смесь, 4 – U-образная трубка для конденсации газа

Охлаждающие смеси

Известно много рецептов различных охлаждающих смесей. Однако химики, как правило, пользуются только несколькими из них. При выборе охлаждающей смеси большое значение имеет доступность компонентов. Наиболее доступные смеси, которые часто применяются в лаборатории, приведены ниже.

1. Смесь 3 ч. снега (или измельченного льда) и 1 ч. поваренной соли позволяет достичь температуры -21°C . Если нужна более высокая температура, соотношение лед/соль изменяют.

Зависимость температуры смеси лед-соль от ее состава¹

Содержание поваренной соли, %	Температура смеси, °C
6	-3.5
8	-4.9
10	-6.1
12	-7.5
14	-9.0
16	-10.5
18	-12.1
20	-13.1
22	-15.7
26	-18.6
28	-19.3

2. Смесь 1.5 ч шестиводного хлористого кальция $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 1 ч. снега позволяет достичь температуры -55°C .

3. Смесь 1 ч. нитрата аммония и 1 ч. снега дает температуру до -20°C .

¹ Согласно книге П.И. Воскресенский Техника лабораторных работ

4. К диэтиловому эфиру, ацетону, бензину или спирту добавляют сухой лед (твердый углекислый газ). Смесь позволяет достичь температуры до -78°C .

5. Охлаждающими свойствами обладает смесь снега (льда) и концентрированной серной кислоты, однако эта смесь имеет преимущественно историческое значение, поскольку для серной кислоты можно найти более рациональное применение.

В описанных ниже экспериментах применялась смесь лед-соль в соотношении 3 ч. льда и 1 ч. соли. Компоненты смешали в пластмассовом лотке и перенесли смесь в стеклянную банку или стакан. Для подобных целей желательно использовать емкости из пластмассы, а еще лучше из пенопласта, поскольку эти материалы значительно менее теплопроводны, чем стекло. Однако в стеклянной банке или стакане опыт будет выглядеть более наглядно.

С виду банка с охлаждающей смесью лед-соль выглядит вполне обычно: словно кусочки льда плавают в воде, однако если в смесь опустить пробирку с водой, вода примерно через минуту замерзнет, в чем можно легко убедиться, вынув пробирку и перевернув ее отверстием вниз. Довольно скоро внешние стенки банки покроются изморозью – это конденсируется и замерзает влага из воздуха.



Опустим в охлаждающую смесь пробирку с водой

фото В.Н. Витер







Примерно через минуту вода в пробирке замерзнет

Получение жидкого диоксида азота

Диоксид азота – бурый ядовитый газ с резким характерным запахом. При температуре плюс 21.1°C он переходит в красно-бурюю жидкость. В газообразном и жидком диоксиде азота имеет место равновесие между молекулами NO_2 и димером N_2O_4 .



С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону молекул NO_2 , а при охлаждении возрастает доля молекул N_2O_4 . Молекулы NO_2 обуславливают окраску диоксида азота и обладают парамагнитными свойствами. Молекулы N_2O_4 диамагнитны и бесцветны. Поэтому при нагревании окраска диоксида азота усиливается, при охлаждении вещество бледнеет. Выше 290 °C (по другим данным – выше 140 °C) диоксид азота состоит практически исключительно из молекул NO_2 и имеет темный цвет, при температуре ниже -12 °C белые кристаллы состоят только из молекул N_2O_4 . Чистый жидкий диоксид азота бурый (во время кипения) или желтоватый (при более сильном охлаждении).

Благодаря сравнительно высокой температуре кипения оксид азота (IV) легко перевести в жидкое состояние. С этой целью мы использовали максимально упрощенную установку.

Диоксид азота получали в литровой конической колбе с помощью реакции азотной кислоты и меди. По полипропиленовой трубке газ попадал в пробирку с газоотводной трубкой и впаянной сверху насадкой (см. фотографии). Благодаря насадке газ, который поступает в пробирку через газоотводную трубку, должен опуститься в нижнюю часть пробирки перед тем, как выйти наружу через верхнюю трубку. Пробирка охлаждалась в банке или стакане со смесью лед-соль (3 : 1). Сверху пробирка была закрыта стеклянной пробкой, но неплотно. Пробка должна создавать в системе избыточное давление, но пропускать немного газа, чтобы обеспечить его поток через установку.

Перед тем как начать реакцию азотной кислоты и меди, ловушку нужно подержать в охлаждающей смеси (примерно на протяжении 20-30 минут), чтобы она успела остыть. В противном случае первые порции диоксида азота покинут установку без конденсации. Перед запуском установки внимательно проверьте, чтобы все соединения были плотными и не пропускали газ.

Когда в колбу с азотной кислотой бросили медь, началась реакция и колба быстро наполнилась бурым газом, диоксид азота начал поступать в охлаждаемую пробирку, которая служила ловушкой. Часть газа покидала систему через неплотно закрытую пробку, но большая часть конденсировалась. В результате в пробирке собралось несколько миллилитров темно-зеленой жидкости. В этом можно легко убедиться, вынув пробирку на несколько секунд из охлаждающей смеси.

У читателя может возникнуть вопрос: почему жидкость зеленая, ведь жидкий диоксид азота красно-бурый, а при более сильном охлаждении лишь слегка желтоватый? Зеленый цвет жидкому газу придают примеси воды. С небольшим количеством воды жидкий диоксид азота образует ярко-зеленый раствор, содержащий HNO_3 , HNO_2 , N_2O_4 и NO_2 . Вспомните, что для простоты мы не стали подключать U-образную трубку с осушителем.

Получив жидкий диоксид азота, можно наблюдать его испарение и кипение.



Получение жидкого диоксида азота фото В.Н. Витер



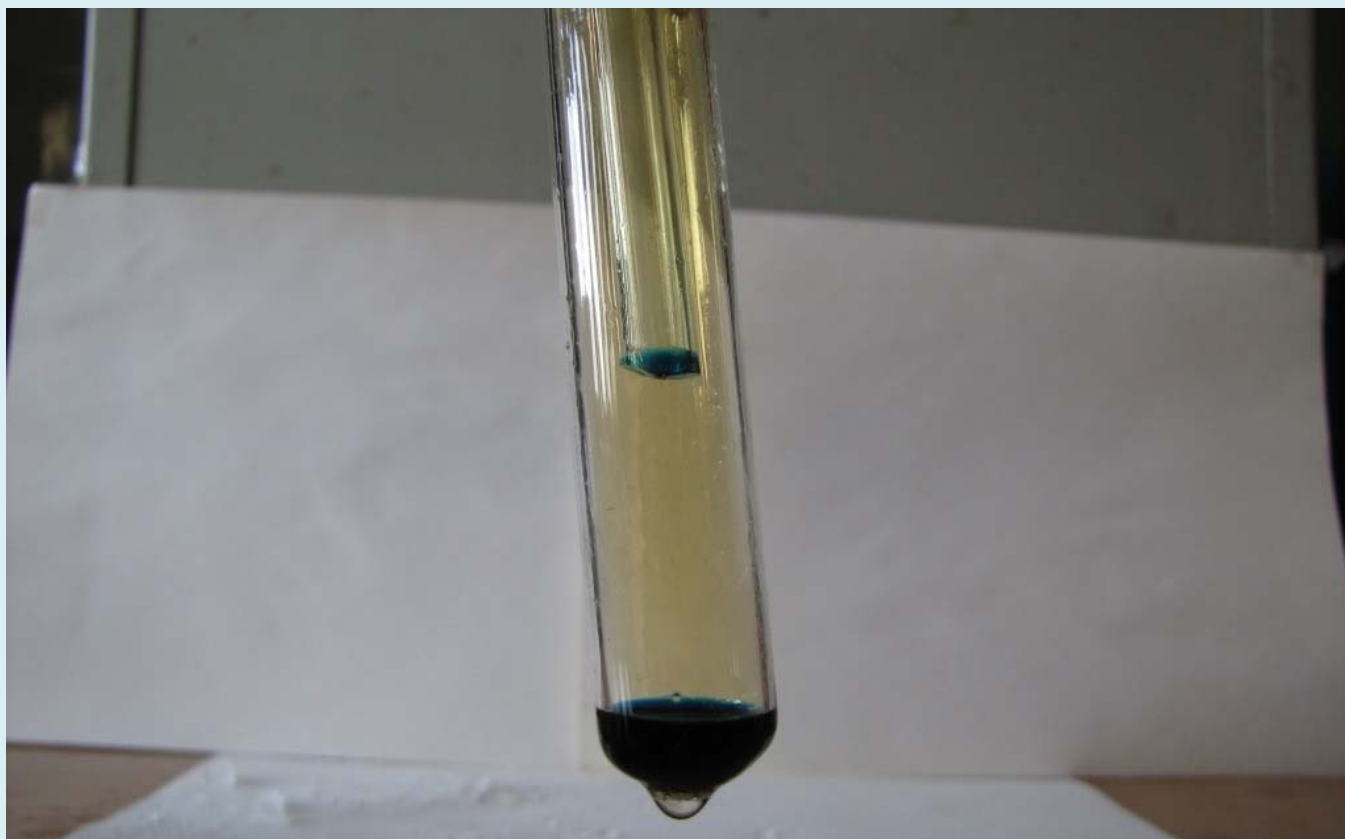






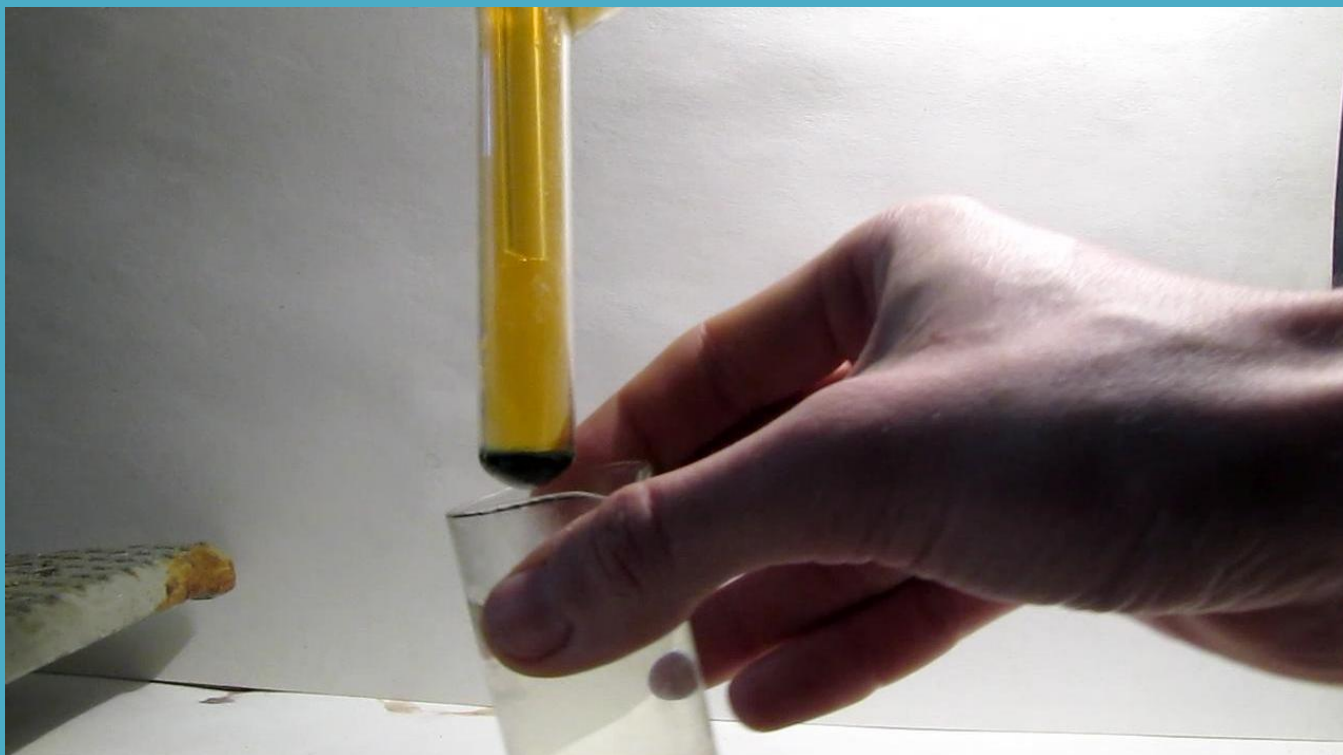
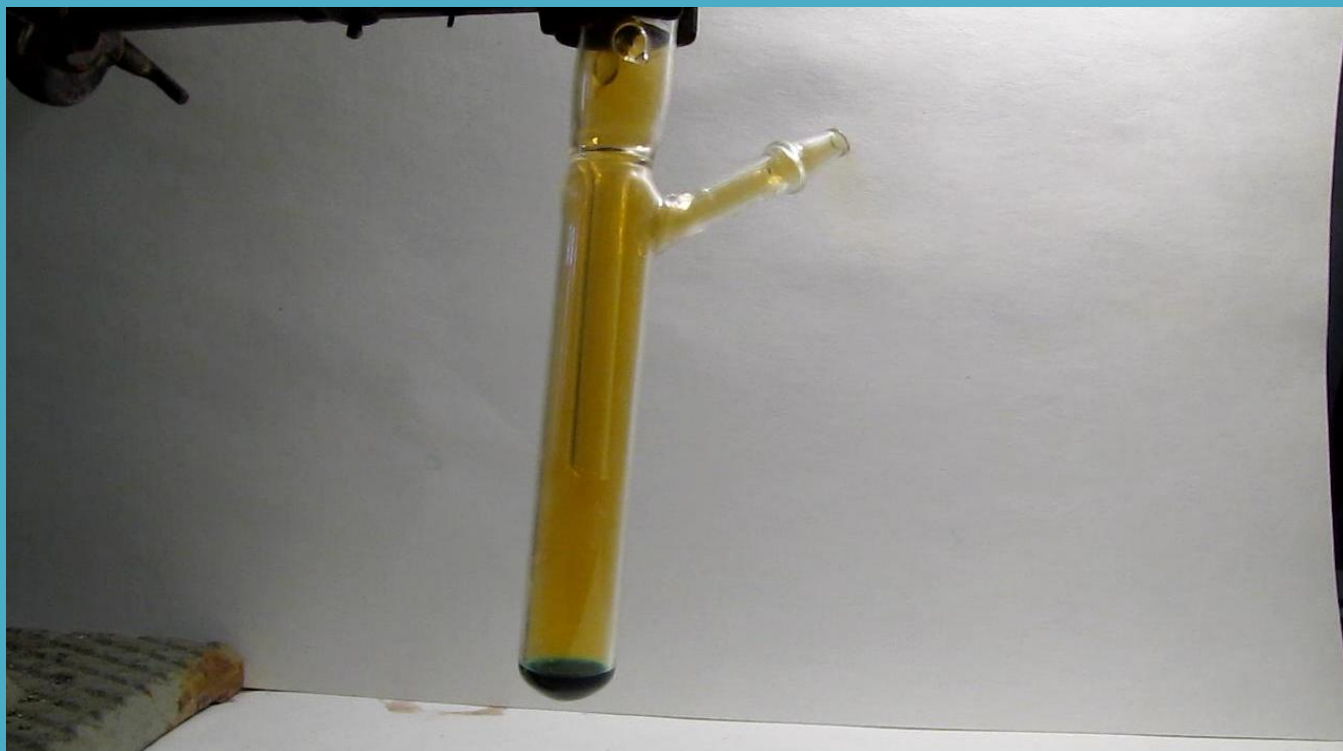




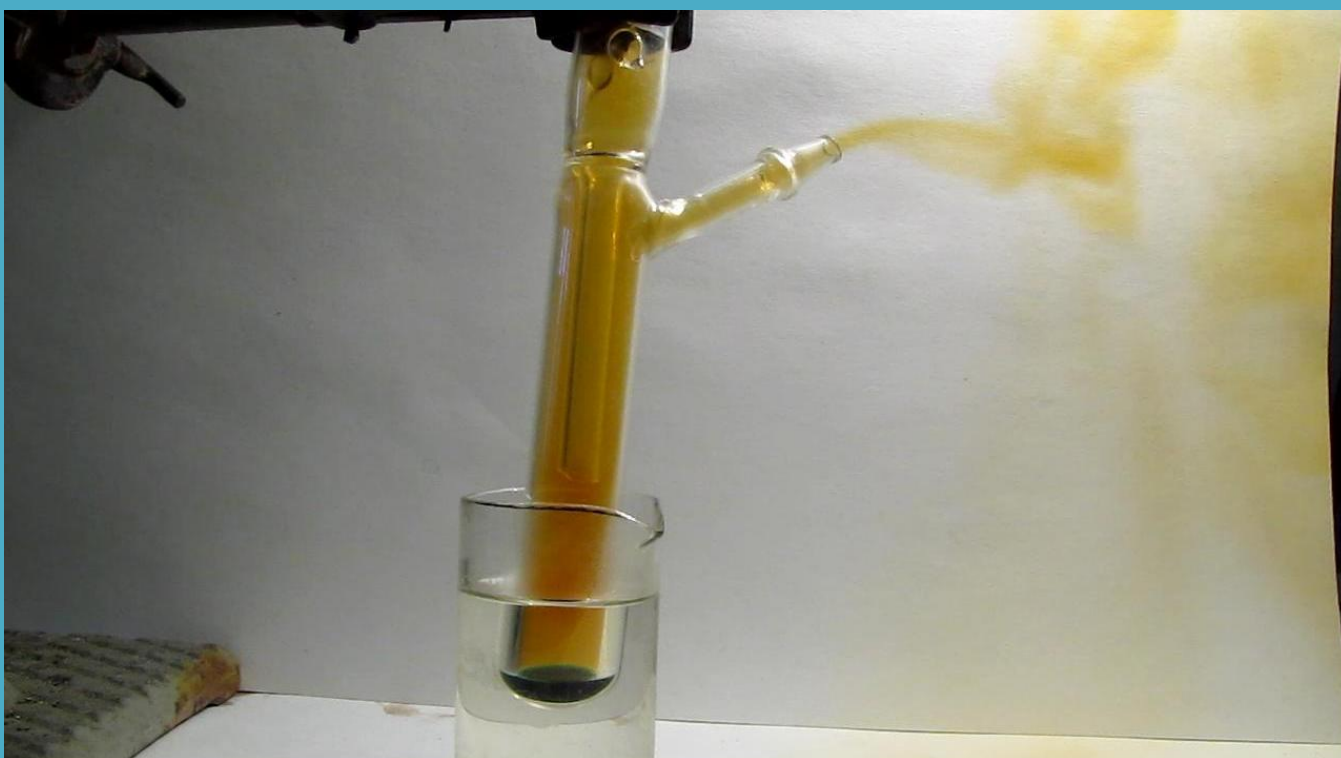
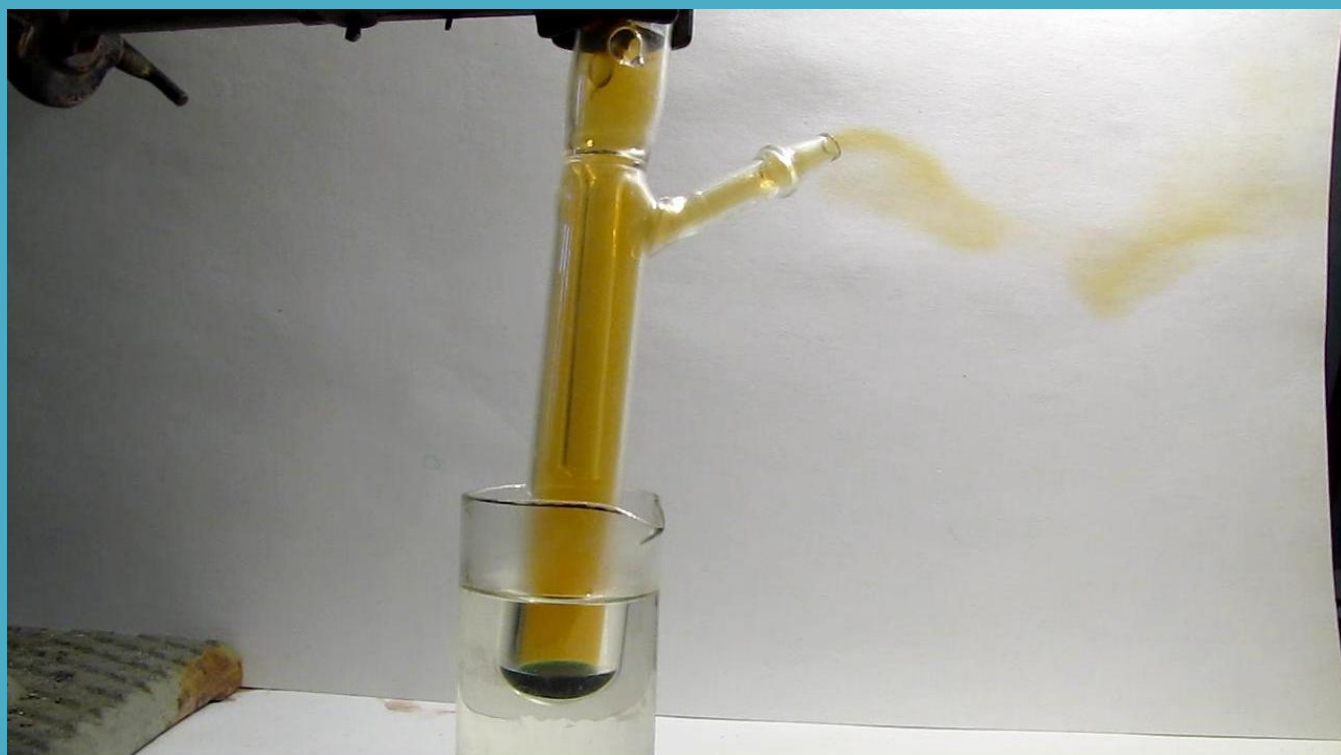


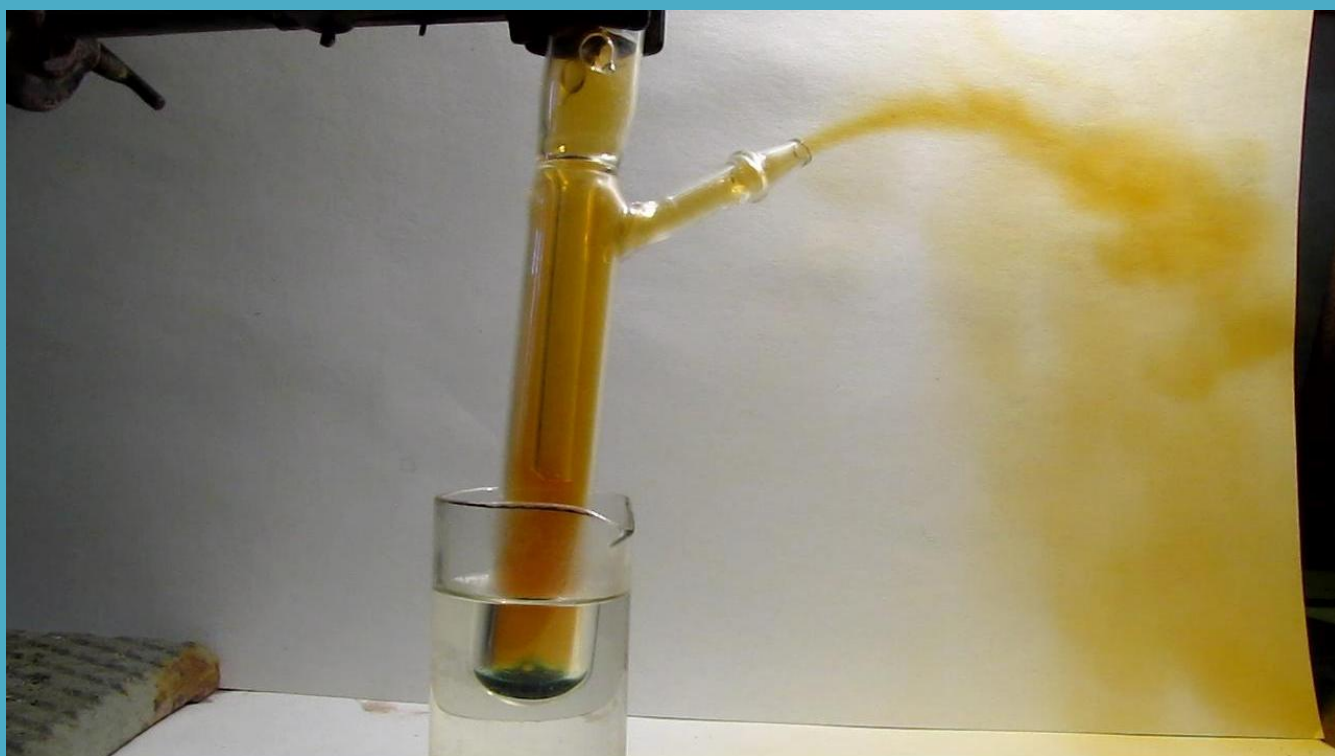
Пробирку с жидким диоксидом азота закрепили в штативе, снизу поставили стакан с горячей водой так, чтобы нижняя часть пробирки погрузилась в воду. Диоксид азота закипел и быстро испарился, образуя большое количество бурых паров. В нашем случае пробирка была закрыта пробкой, поэтому газообразный диоксид азота выходил через боковую газоотводную трубку как водяной пар из чайника.

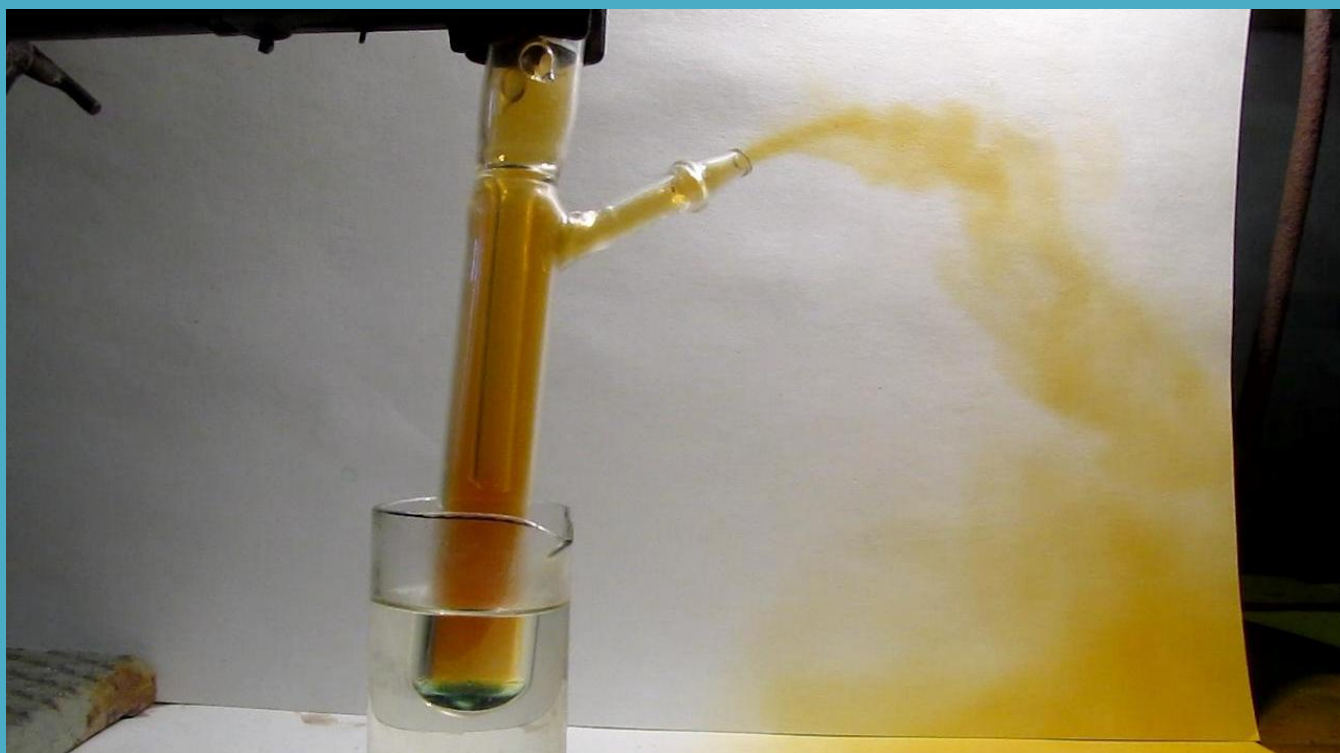
После испарения жидкости в пробирке останутся только бурые пары.

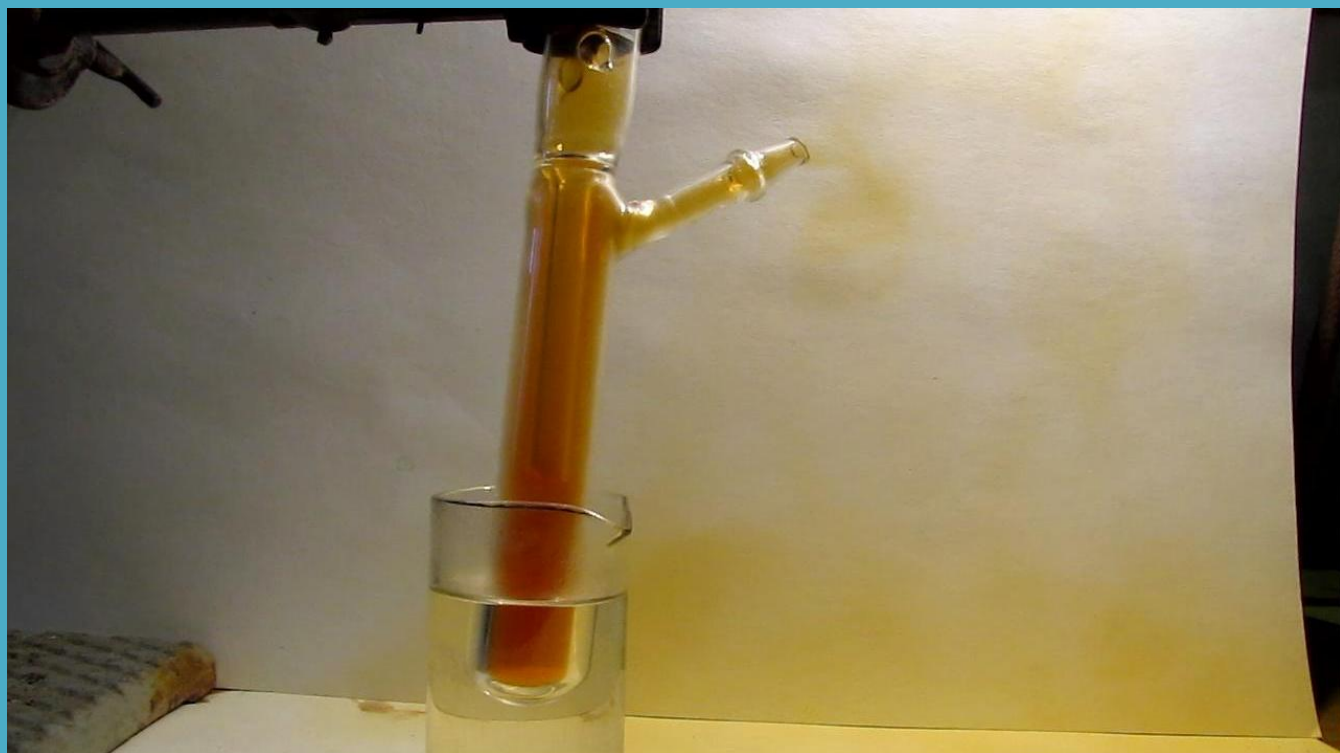


Кипение жидкого диоксида азота









Во втором и третьем экспериментах в качестве ловушки для жидкого диоксида азота мы использовали фильтр для газов. Он также имеет U-образную форму, но одно колено значительно толще другого и снабжено перегородкой из пористого стекла. В третьем эксперименте сверху этой перегородки насыпали песок – для увеличения эффективности охлаждения. На выходе установки присоединяли трубку с узким концом (старую глазную пипетку) – чтобы создать в системе небольшое избыточное давление.

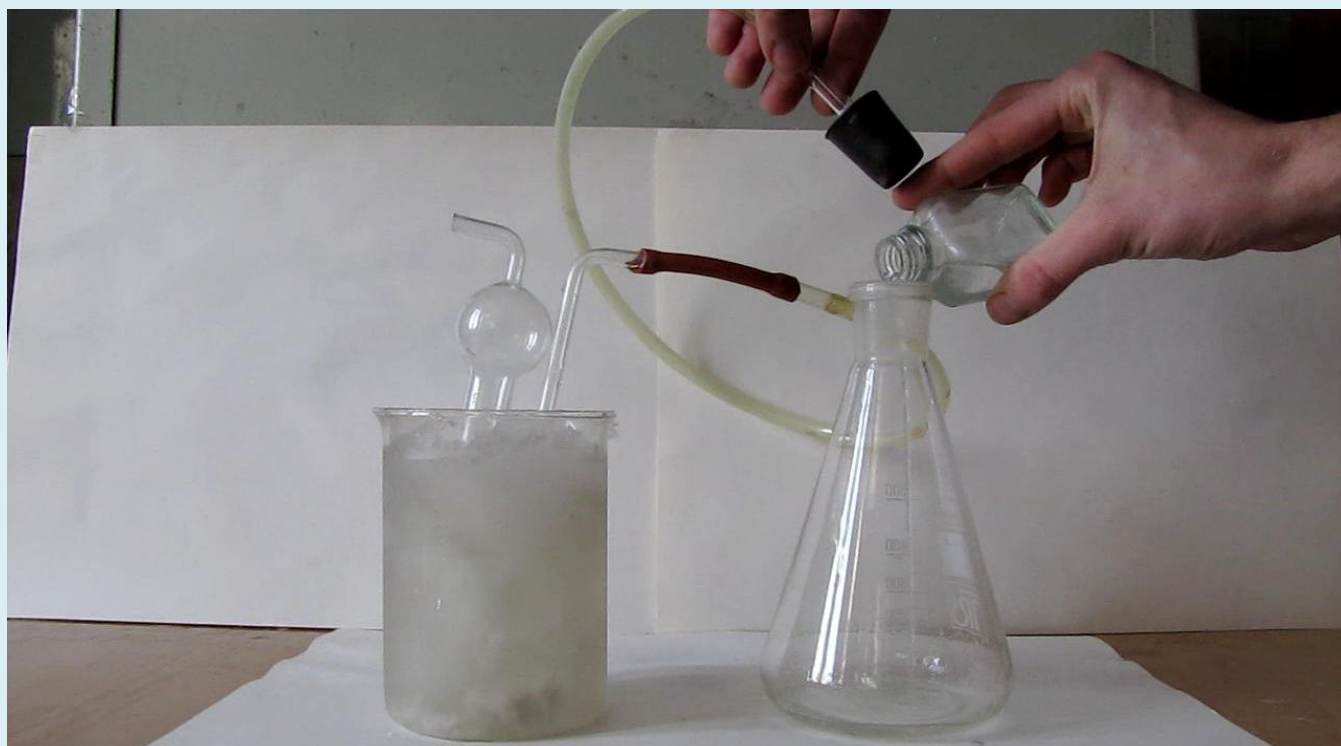
Если с внешней поверхности стакана счистить налет льда, через стенки можно непосредственно наблюдать, как в трубке образуется жидкий диоксид азота.

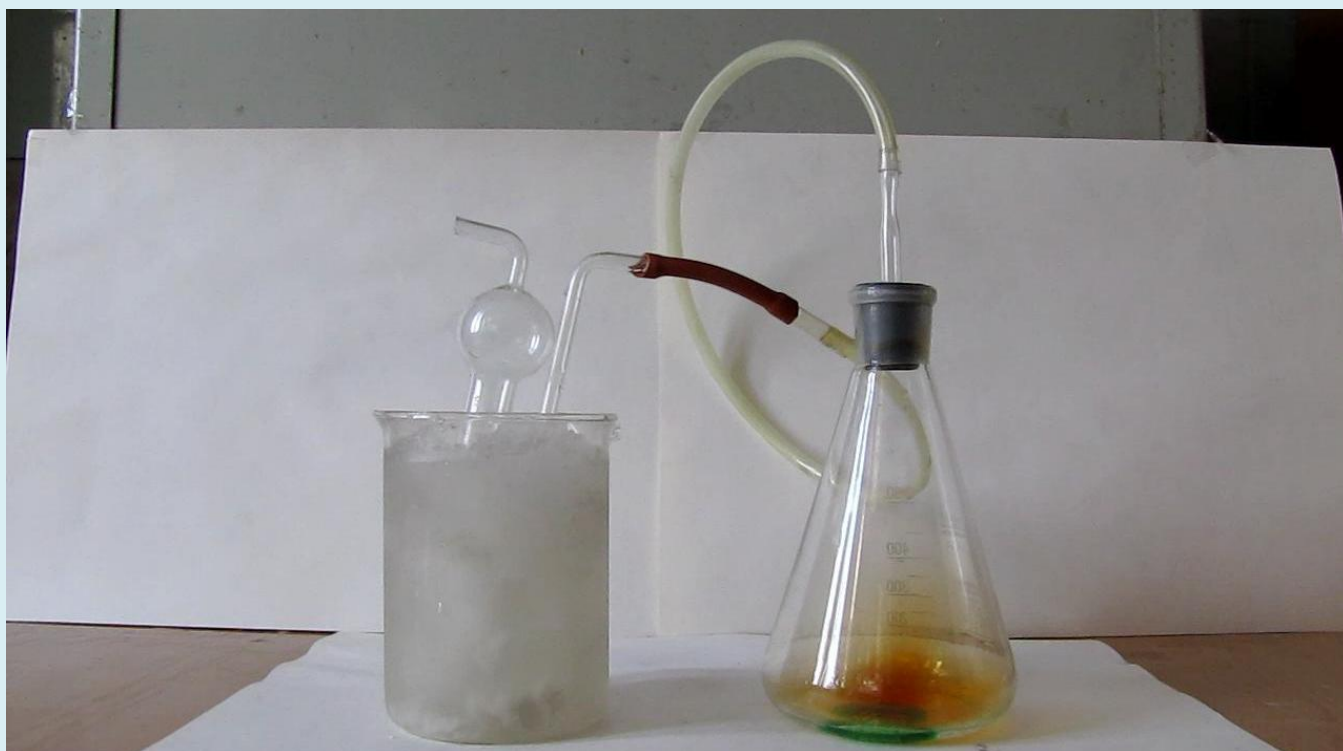
В ходе третьего эксперимента мы налили полученный жидкий диоксид азота в бюкс, накрыли его трехлитровой банкой и поставили на белый фон. В результате можно было наблюдать, как жидкость быстро испаряется, наполняя банку бурыми парами. Для этой цели более эффектно использовать стеклянный колокол.

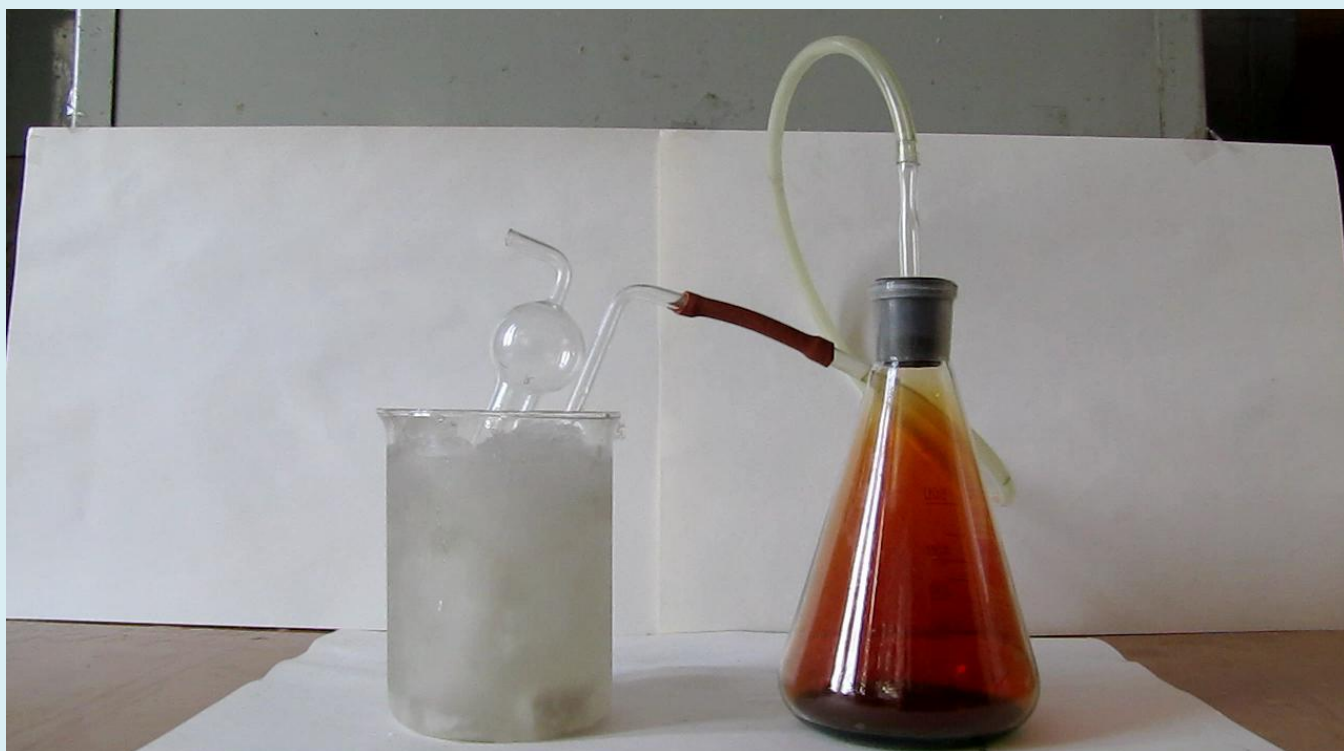
Эксперимент № 2



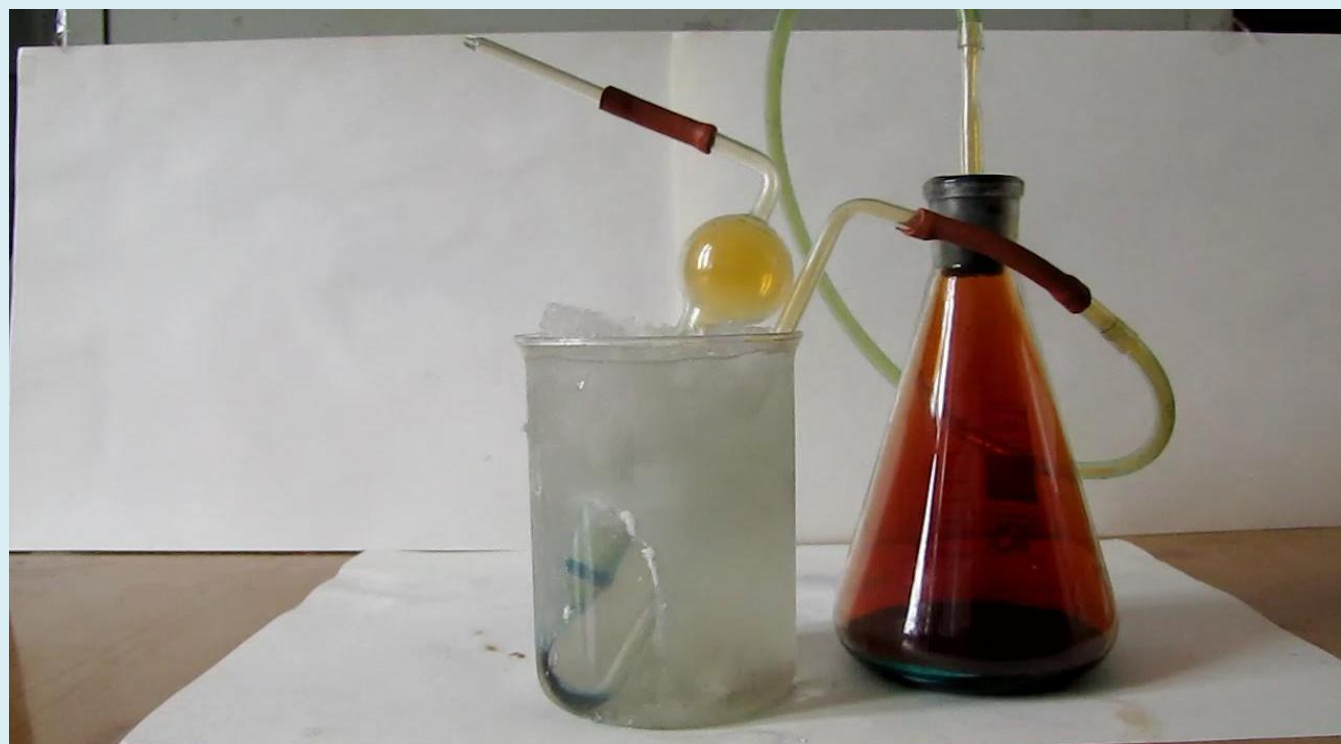
Получение жидкого диоксида азота фото В.Н. Витер







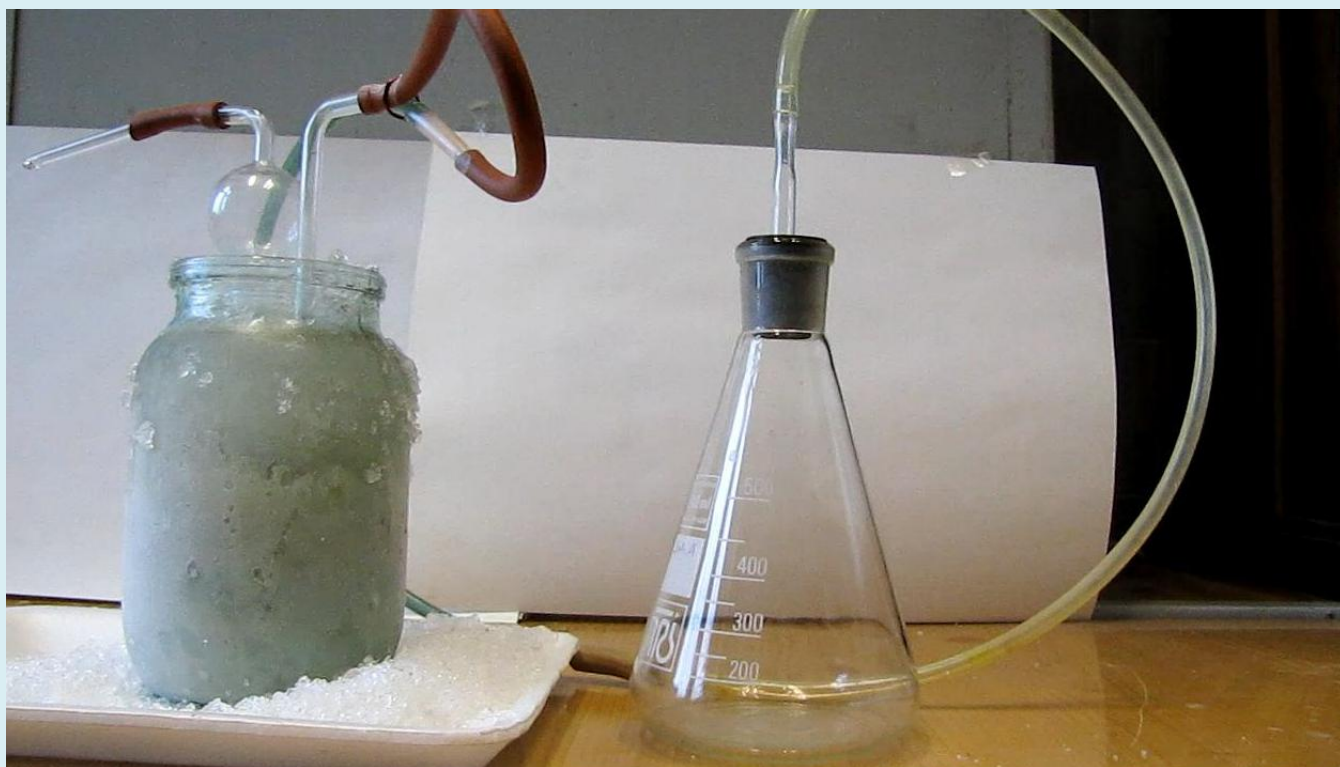




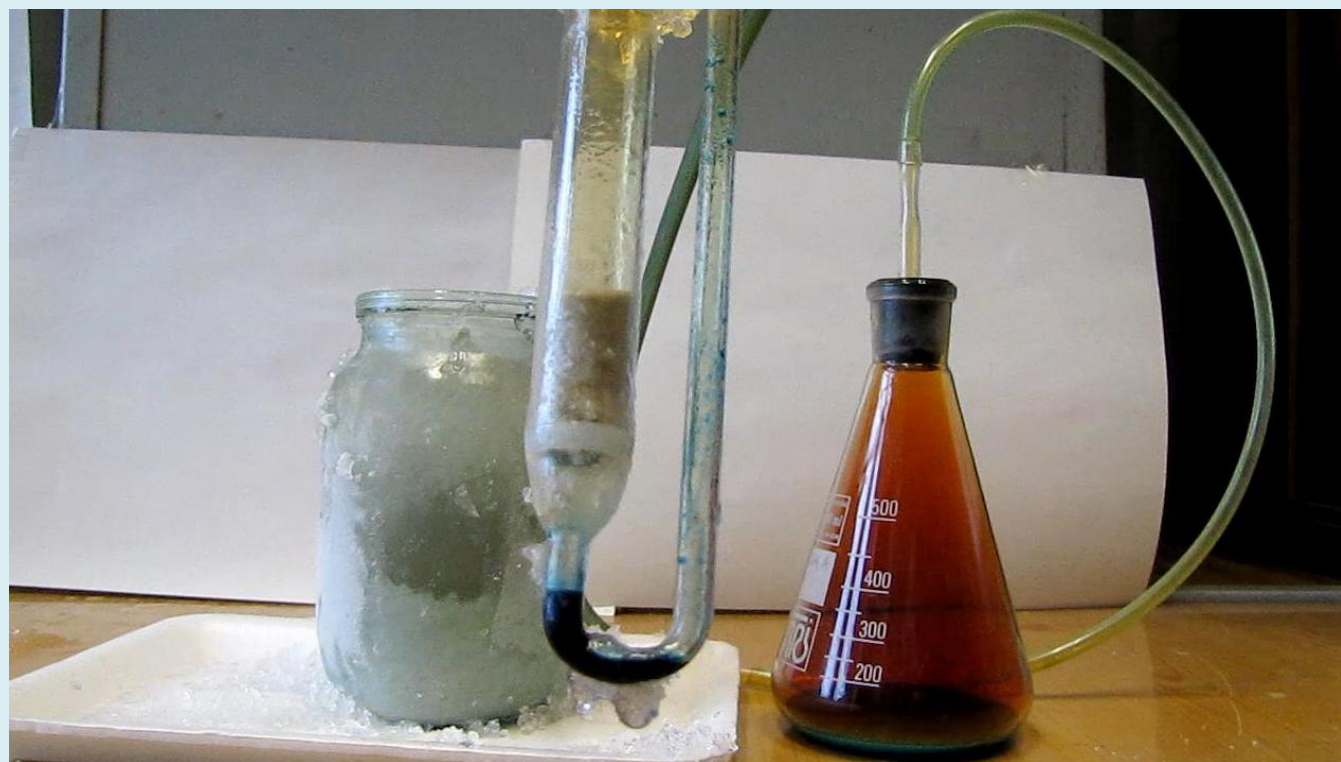


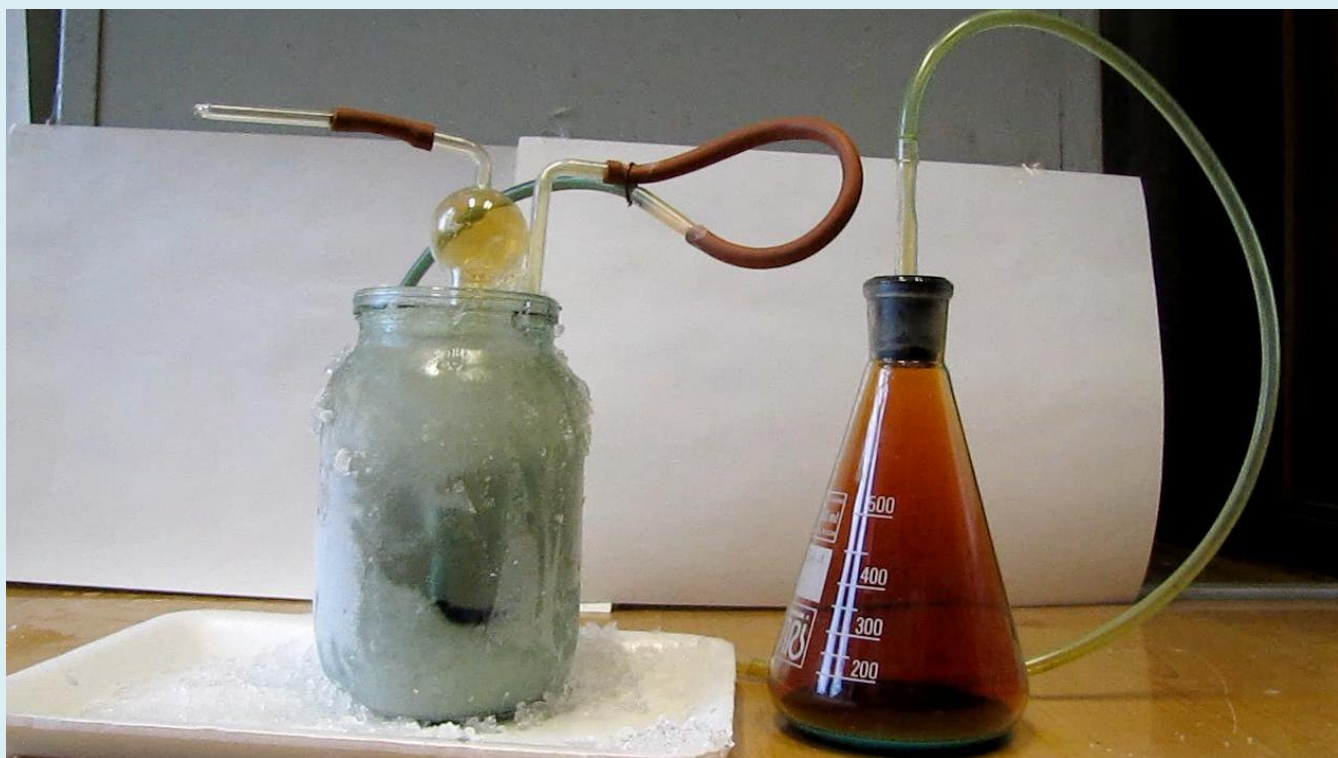
Эксперимент № 3





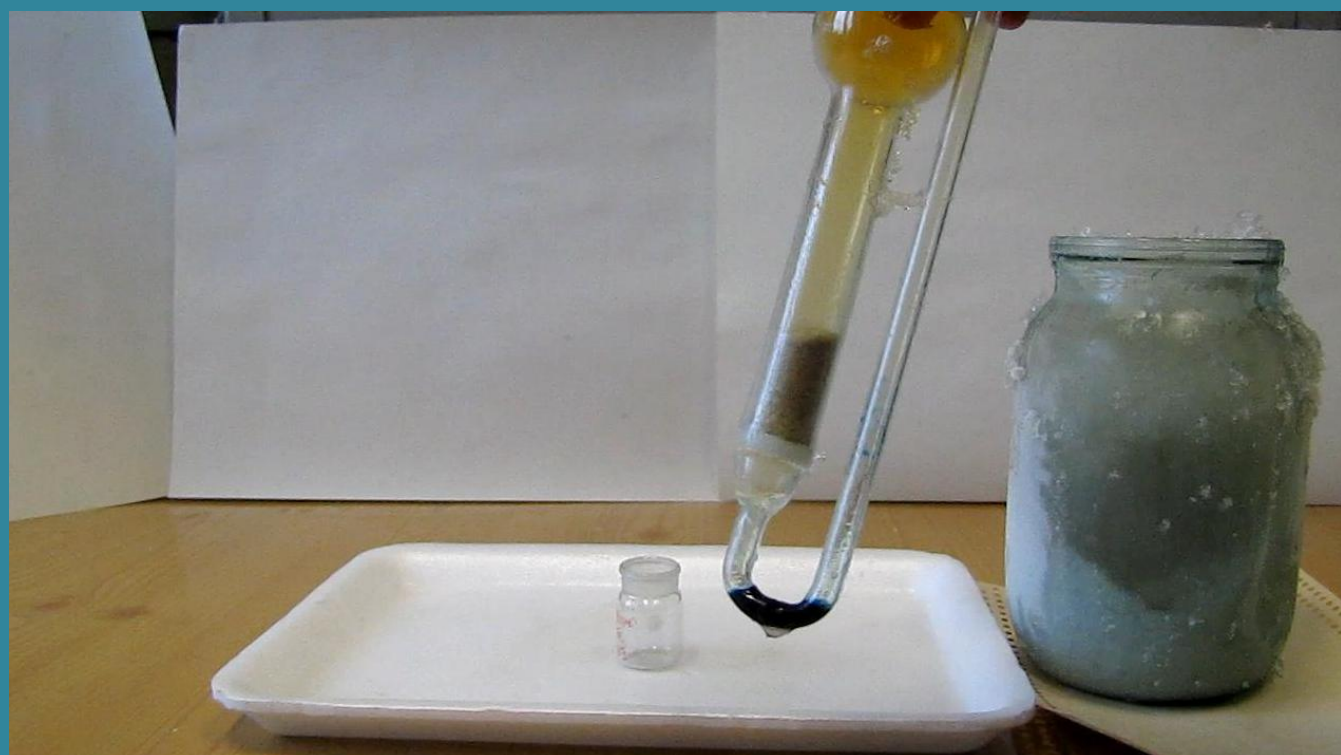


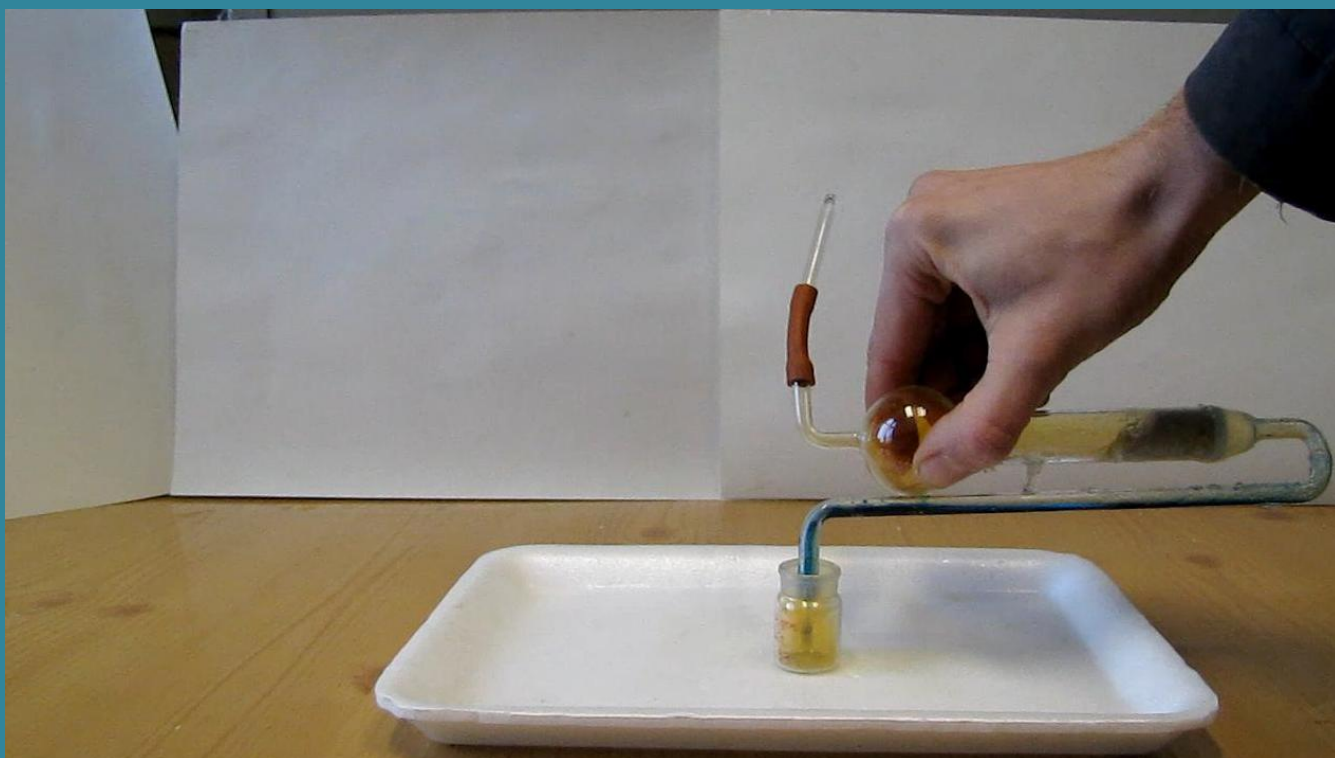
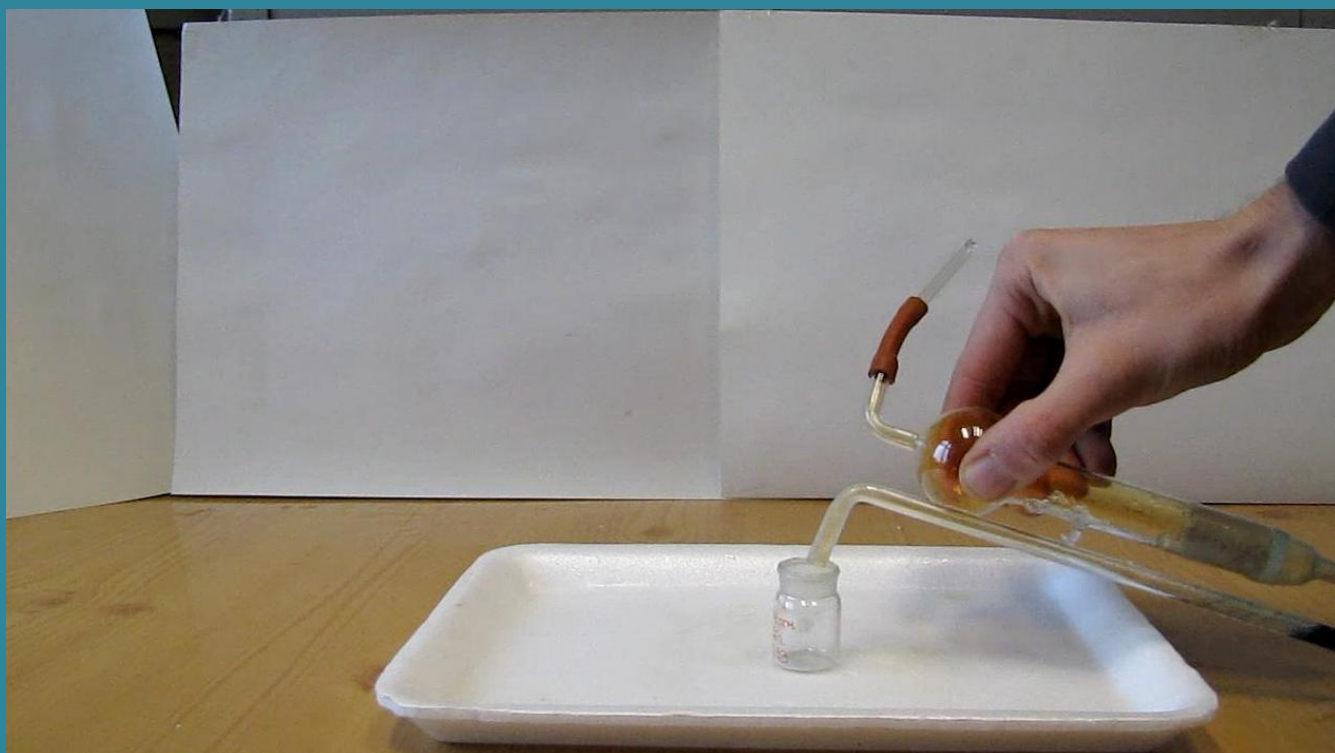


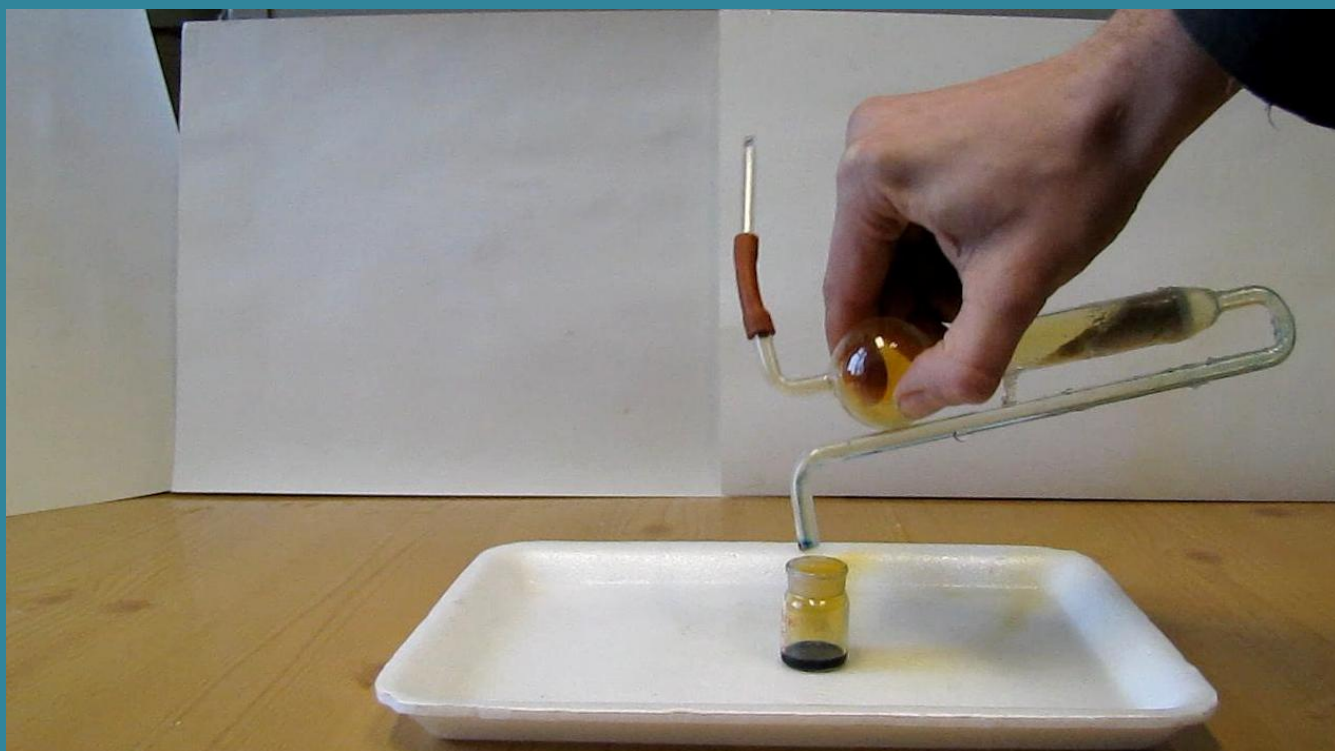




Кипение жидкого диоксида азота













Техника безопасности

Оксид азота (IV) ядовит, при небольших концентрациях он вызывает кашель и раздражение дыхательных путей. Длительное вдыхание диоксида азота может привести к отеку легких. Все эксперименты с диоксидом азота следует проводить под вытяжкой или на свежем воздухе.

