

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

К. Н. МОЧАЛОВ

СИНТЕЗ ОКИСИ АЗОТА В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ФАКЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 14 XII 1937)

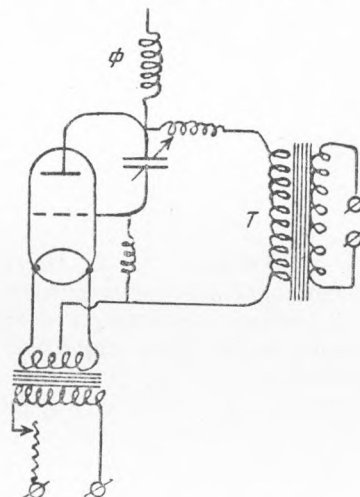
При ультравысоких частотах порядка 10^8 — 10^7 Hz наблюдается новый тип разряда, названный впервые описавшим его в 1928 г. С. И. Зилитинкевичем (1) «факельным истечением». Он может быть вызван в местах пучности напряжения колебательного контура или лехеровой системы, связанной с генератором, и имеет вид узкого газового пламени (у Зилитинкевича грушеобразной формы). Размеры его зависят от применяемой мощности и напряжения, достигая например 15 см в высоту при мощности в нем около 200 W. Факел, сам по себе слабо светящийся, имеет голубую окраску, сходную с цветом разрядов в пустотных трубках.

В нем легко различимы три зоны: 1) наиболее широкая средняя, голубого цвета, 2) узкая внутренняя, являющаяся как бы осью факела, значительно более светлая, и 3) наружная кайма (оболочка), буровато-желтого цвета, переходящая наверху в весьма подвижный хвост такой же окраски.

Схема установки, которой мы пользовались для получения явления, представлена на фиг. 1.

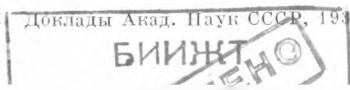
Напряжение на анод 4 000 V подавалось непосредственно от трансформатора *T*, следовательно установка работала на одном полупериоде. Ток накала и анодное напряжение регулировались реостатами в первичных цепях соответствующих трансформаторов и поддерживались постоянными. Катушка *Φ*, на конце которой вызывался факельный разряд, соответственно настраивалась растягиванием и сближением витков. Длина волны, измеренная лехеровой системой, составляла во всех опытах 720 см.

«Температура» факела, если о ней можно говорить в обычном смысле, видимо ниже, чем в вольтовой дуге, но не ниже 2 000°. При употреблении электродов из малотеплопроводных металлов (Fe, Pt



Фиг. 1.

2 Доклады Акад. Наук СССР, 1938, т. XVIII, № 6.

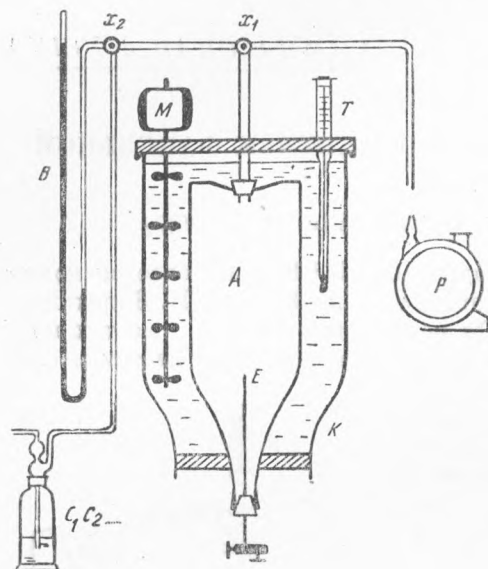


и др.) острия их обычно раскаляются до белого свечения и иногда оплавляются. В случае серебра кроме того наблюдается интенсивное распыление.

Механизм явления, электрические и температурные условия внутри факела, а тем более химические процессы, имеющие там место, неизвестны, поэтому пока не представляется возможным сделать сколько-нибудь полное сопоставление этого разряда с известными типами. Высокая температура, высокое давление (атмосферное) и внешний вид сближают факел с дугой, но он резко отличается тем, что «горит» на одном электроде (без участия другого) и электрическое поле в нем совершенно своеобразно.

Объемная плотность энергии в нем гораздо меньше, чем в дуге, так как при мощности например в 100 W факел имеет длину более 6 см, в то время как дуга лишь около 1 см (при таком же примерно сечении). Отсюда естественно ожидать и более низкой температуры, на что указывают наблюдения.

Со стороны чисто химической факельный разряд должен представлять большой интерес, так как здесь выгодно сочетаются высокая частота, не слишком большая объемная плотность энергии и возможность работать при высоких концентрациях (атмосферное давление) реагирующих газов. Это, можно ожидать, благоприятно скажется например на синтезе окиси азота, энергетический выход каковой, как показали



Фиг. 2.

Ch. H. Wakker и E. Briner⁽²⁾, E. Briner и Ch. Wakker и др.⁽³⁾, систематически увеличивается с частотой. Из работ по окислению азота совершенно очевидно, что этот процесс не нуждается в очень высокой макротемпературе, так как его осуществили Warburg и Leithauser⁽⁴⁾, Berthelot⁽⁵⁾ и др. в тихом разряде. Haber с сотрудниками⁽⁶⁾ держатся взгляда, что и в дуговом разряде первичный эффект является электрическим, и он выступает тем ярче, чем ниже температура дуги.

Наиболее существенными моментами для оценки практического значения синтеза NO в разряде любого типа являются энергетический выход (количество NO или HNO₃ на 1 kWh затраченной энергии) и концентрация полученной окиси.

Как известно, электрические измерения на очень высоких частотах крайне затруднительны и не точны. Поэтому для учета расходуемой в факеле мощности нами был принят калориметрический метод. Схема этого устройства показана на фиг. 2.

A—реакционный сосуд емкостью 3 л, K—стеклянный калориметр, M—мотор с мешалкой, T—термометр Бекмана, E—электрод, B—барометр, P—вакуум-насос, C₁, C₂, C₃—промывные склянки, X₁, X₂—краны.

Водяное число калориметра, определенное при помощи нихромового нагревателя, питаемого постоянным током, было $5561.3 \frac{\text{Cal}}{1^\circ}$. Небольшая величина поднятия температуры во время опытов (0.4—0.8°) и кратко-

временность их обеспечивали столь малое рассеяние тепла, что им можно было пренебречь. Энергия, выделенная в калориметре за некоторое время, вычислялась так: $U = 0.006436 \Delta t$ kWh, где t — приращение температуры.

Анализ продуктов производился по методу эвакуированного сосуда. Проба газа засасывалась в хорошо высушенную и откачанную колбу (емкость 0.5 л) с краном. Туда же вводилась вода, к которой иногда для полноты окисления NO прибавлялась перекись водорода. По прошествии 30 мин., в течение которых колба многократно встряхивалась, содержимое ее переводилось в стакан и титровалось едкой щелочью. Из результатов титрования вычислялось абсолютное количество HNO_3 , энергетический выход и концентрация получившейся в разряде окиси азота.

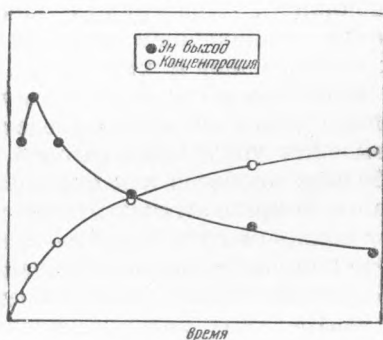
Вследствие того что наряду с образованием окиси азота имеет место ее обратное разложение, энергетический выход должен зависеть от времени пребывания данной порции газа в зоне разряда. Эти данные для факела представлены в табл. 1 и изображены графически на фиг. 3.

Таблица 1

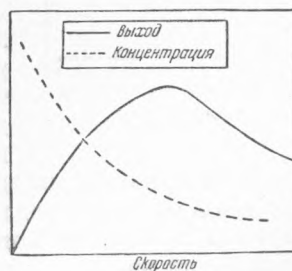
Зависимость выхода и концентрации от времени

Продолжительность опыта в минутах	0.5	1	2	5	10	15
Энергетический выход в г HNO_3 на 1 kWh	36.6	45.6	36.6	24.7	19.5	14.2
Объемн. % NO (приблизж.)	0.47	1.1	1.6	2.6	3.2	3.5

При сопоставлении этих результатов с соответствующими данными для дугового (?) разряда (фиг. 4) видно, что общий характер зависимости для обоих случаев сходен, но для факела максимум на кривой выражен резко.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Э ф ф е к т д а в л е н и я. При образовании окиси азота из O_2 и N_2 не происходит изменения числа молекул, поэтому изменение давления не может изменить установившегося при данных условиях химического равновесия. Но фактор давления может влиять на скорость достижения равновесия и следовательно на практически получаемые концентрации и энергетические выходы NO.

В отличие от других типов разряда влияние фактора давления на синтез NO в факеле, как видно из описываемых ниже опытов, весьма сильное.

Опыты были произведены при 5 различных давлениях ниже атмосферы, причем для каждого давления снималась зависимость выхода от времени. Условия во всех случаях сохранялись одинаковыми. Результаты представлены в табл. 2 и изображены графически на фиг. 4.

Линейная зависимость выхода от давления, наблюдаемая во всем

Таблица 2

Влияние давления на энергетический выход и концентрацию NO

Давление в мм Hg	1 мин.		2 мин.		3 мин.		4 мин.	
	Энерг. выход в г HNO ₃ на 1 kWh	Объ- емн. % NO	Энерг. выход в г HNO ₃ на 1 kWh	Объ- емн. % NO	Энерг. выход в г HNO ₃ на 1 kWh	Объ- емн. % NO	Энерг. выход в г HNO ₃ на 1 kWh	Объ- емн. % NO
209.5	20.94	1.6	15.71	2.4	14.96	2.7	8.98	-3.7
351.5	29.92	1.3	26.93	2.1	22.44	2.4	12.72	2.9
507.5	29.92	0.9	33.66	1.8	27.68	2.2	17.95	2.6
655.0	41.14	0.8	32.16	1.5	32.91	1.7	23.94	2.5
740.0	42.64	0.7	38.15	1.4	32.91	1.9	26.93	2.5

интервале от 740 до 209.5 мм, представит значительный практический интерес, если она сохранится и в области достаточно больших давлений. Пока этот вопрос остается открытым. Кроме того

думается, что найденная закономерность, а также изменения концентрации получающейся NO с давлением могут сыграть немалую роль при объяснении химических процессов, протекающих в факельном разряде. В работе Н. И. Некрасова (8) показано, что образование химически-активных частиц в электроразрядах связано с процессом рекомбинации, вероятность которого увеличивается с понижением скорости отрицательных частиц ионов и электронов. Прилагая эти соображения к факельному разряду, влияние давления можно представить так: при высоких упругостях газовой смеси длины свободных пробегов как молекул, так и ионов малы. В промежутках между соударениями ионы и электроны не успевают слишком «разогнаться» электрическим полем и остаются медленными. Это повышает вероятность рекомбинации с ними положительных ионов. С другой стороны, возможность отвода избыточной энергии при помощи нейтральных молекул, играющих здесь роль «третьих тел», при высоких давлениях также увеличивается.

Исследование продолжается в следующих направлениях: 1) изучение синтеза NO при повышенных давлениях, 2) выявление кинетики процесса, 3) влияние материала электродов и электрических условий в факеле.

Химико-технологический институт университета. Казань.

Поступило
19 XII 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Зилитникевич, Журн. телеграф. и телеф. без проводов, IX, № 6, (51), 652 (1928). ² Ch. H. Wakker et E. Briner, Helv. Chim. Acta, 19, 320 (1936). ³ E. Briner, Ch. H. Wakker, H. Raillard, G. Garri-son, Helv. Chim. Acta, 19, 308 (1936). ⁴ Warburg a. Leithauser, Ann. Physik, 20, 743 (1906); 23, 209 (1907). ⁵ Berthelot, Ann. Chim. Phys., 9, 145 (1906). ⁶ F. Haber a. Koenig, ZS. Elektrochem., 13, 725 (1907); 14, 689 (1908); Haber a. Platon, ibidem, 16, 789; Haber a. Platon, ibidem, 796 (1910). ⁷ Gmelins, Handbuch d. anorg. Chemie (1936), Syst. № 4, Lief. 3. ⁸ Н. И. Некрасов, Журн. физ. хим., 5, 736 (1936).