

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. Н. МОЧАЛОВ

**СИНТЕЗ ОКИСИ АЗОТА В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ФАКЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ. II**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 11 V 1938)

1. Э ф ф е к т д а в л е н и я. В предыдущей статье (1) описана зависимость энергетического выхода NO в факельном разряде от давления реакционной смеси N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>. Для давлений в пределах 740—200 тор она оказалась линейной. Как видно из приводимых ниже, вновь полученных данных, этот характер зависимости имеет место и для повышенных давлений до 3 атм включительно.

Таблица 1

Давление реакц. смеси в атмосферах	1	1.5	2	2.5	3
Энергет. выход HNO <sub>3</sub> в г/kWh . . .	38.9	44.1	51.6	58.0	67.3
То же в mol/kWh . . . . .	0.62	0.70	0.82	0.92	1.07
Концентрация NO в объемн. % . . .	0.94	0.77	0.61	0.57	0.52
То же NO в мг/л . . . . .	11.85	14.56	15.38	17.97	19.67

Мощность разряда 270—280 условных единиц. Длительность опытов 2 мин. Хотя с повышением давления объемная концентрация, достигнутая за то же время при неизменной мощности разряда, падает, весовая концентрация увеличивается.

Данные результаты получены с высушенным воздухом на платиновом электроде, причем вся методика работы была сохранена прежней. В конструкцию аппарата пришлось ввести некоторые технические изменения, связанные с необходимостью работы его при повышенных давлениях (замена ртутного манометра металлическим и т. п.).

Интересно отметить, что самостоятельного «зажигания» разряда в этих случаях удавалось достичь с известным трудом. Для этого необходимо было значительно повысить в первоначальный момент напряжение, подаваемое на анод генераторной лампы. Кроме того, и сам факел, обычно похожий на газовое пламя, превращался теперь в несколько небольших язычков голубого цвета, исходивших из конца электрода.

Соображения, высказанные в предыдущей статье, относительно механизма влияния давления на энергетический выход NO вновь полученными данными подтверждаются.

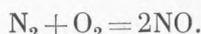
2. Состав реакционной смеси. Для выяснения влияния на выход и концентрацию соотношения между количествами  $O_2$  и  $N_2$  в реакционной смеси прибор, содержащий воздух, откачивался до рассчитанного давления и в него добавлялся чистый кислород. Результаты опытов с приготовленными таким образом смесями приведены в табл. 2.

Таблица 2

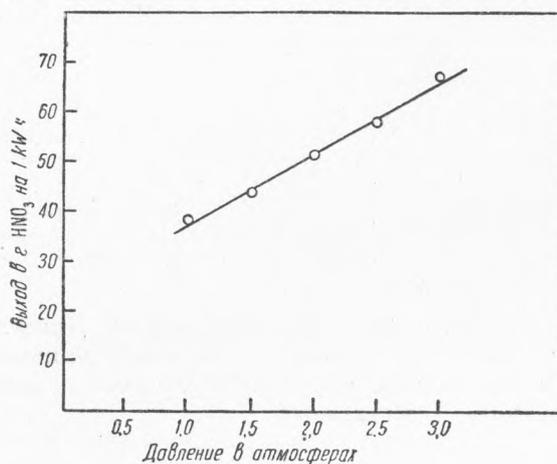
Состав смеси		Энергет. выход в г $HNO_3$ на 1 kWh	Объемн. концен- трация NO в %
% $N_2$	% $O_2$		
79.1	20.9	30.7	1.5
75	35	39.6	1.8
50	50	43.4	2.0
20	80	35.9	1.7

Продолжительность опытов—2 мин.

Максимальный эффект дает эквимолекулярная смесь, отвечающая стехиометрии уравнения:



Уменьшение содержания в смеси любого из компонентов ведет к понижению выхода и концентрации. Но значимость кислорода и азота в этом отношении не одинакова: смесь из 80%  $O_2$  и 20%  $N_2$  показывает больший выход, чем из 80%  $N_2$  и 20%  $O_2$ . Эти результаты оказываются весьма сходными с данными Ф. Haber'a и А. Koenig'a (2), относящимися к вольтовой

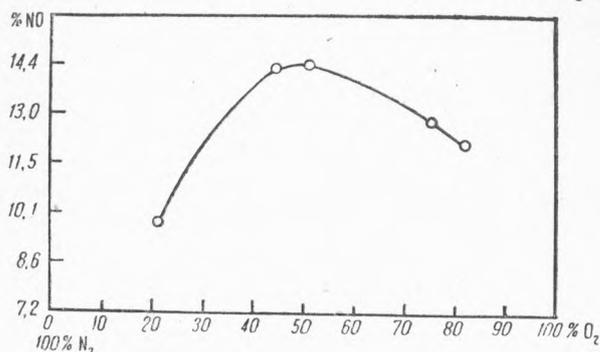


Фиг. 1.

дуге. Если построить на основании их и табл. 2 кривые «состав смеси—% NO», то, как видно на фиг. 2 и 3, они довольно хорошо совпадают. Основываясь на различии объемных выходов NO за одно и то же время для смесей 20%  $N_2$ —80%  $O_2$  и 20%  $O_2$ —80%  $N_2$ , можно сделать вывод, что закон зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ (закон действия масс) здесь нарушается. Это обусловлено, конечно, теми электрическими условиями, которые имеют место в факеле и отличаются его от просто зоны с высокой температурой.

3. Влияние материала электродов. Сравнивая по химическому действию факельный разряд с дуговым, уместно вначале указать, что ряд исследователей, например Scheuer (3), V. Brode (4) и др., или

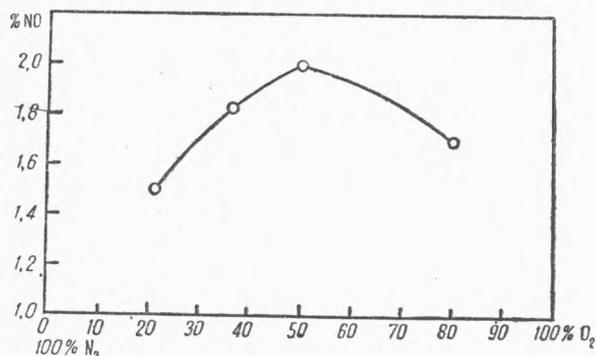
вовсе не обнаружил или обнаружил слабое влияние металла электродов на синтез NO в дуге. Позднее E. Briner<sup>(5)</sup> с сотрудниками, применяя сплавы меди с литием и кальцием, получил существенное увеличение концентрации и выхода NO. Покрытие электродов окислами



Фиг. 2.

щелочноземельных металлов также приводило у ряда авторов к увеличению энергетического выхода. При этом выявилась определенная закономерность: наибольший выход давал тот окисел, для которого ионизационный потенциал был ниже.

Опыты с факелом производились следующим образом. Из различных металлов были приготовлены стерженьки приблизительно одинакового



Фиг. 3.

сечения и длины, заостренные с одного конца. Они прикреплялись в виде наконечника к главному электроду (медь), и на них вызывался разряд. Так как на протяжении всех опытов не удалось сохранить режим генератора строго постоянным, получились две серии наблюдений, представленных в табл. 3 и 4.

Таблица 3  
Влияние материала электродов на образование NO  
Серия I, длительность опытов 2 мин.

Металл электрода . . . . .	Al	Mg	Fe	Ta	W
Энергет. выход в г HNO <sub>3</sub> на 1 kWh .	47.9	38.9	35.8	37.4	33.7
Объемн. % NO . . . . .	1.0	0.8	1.0	1.3	0.8

Таблица 4

Влияние материала электродов на образование NO  
Серия II, длительность опытов 2 мин.

Металл электрода . . . . .	Al	Mg	Cu	Pt	W	Fe	Ag
Энергет. выход в г HNO <sub>3</sub> на 1 kWh . . . . .	39.6	39.6	36.7	36.7	35.9	35.2	34.4
Объемн. % NO . . . . .	1.2	1.0	1.1	1.5	0.63	1.3	1.1

Результаты получились не вполне четкие. Из обеих серий можно вывести ясную закономерность лишь для 4 металлов:

	Al	Mg	Fe	W
Энергет. выход . . . . .	43.8	39.3	36.8	34.8
Объемн. % NO . . . . .	1.1	0.9	1.2	0.7

Если задаться целью охватить общей закономерностью, хотя бы качественного характера, все исследованные металлы, то их можно разбить на группы в порядке убывания выхода:

Al, Mg; Fe, Cu; W, Ta, Pt; Ag.

Обратившись для объяснения полученных результатов к сопоставлению их с величинами работ вырывания электронов <sup>(6)</sup>, получим, что выход тем больше, чем меньше работа вырывания электрона для данного металла.

Таблица 5

Элемент	Работа выхода электронов, eV	Энергет. выход в г HNO <sub>3</sub> на 1 kWh
Al . . . . .	3.1 } 3.7 }	Наибольший
Mg . . . . .	3.9 }	
Ag . . . . .	4.5 }	
Fe . . . . .	4.6 }	Средний
Cu . . . . .	4.7 }	
W . . . . .	4.8 }	Меньший
Pt . . . . .		

Как крайние случаи выделяются Al и Ag. Малой работой выхода электронов из Al, вероятно, следует объяснить аналогичное поведение его и в других случаях, например, в тлеющем разряде, где выход озона на нем также относительно очень велик и считается некоторыми авторами <sup>(7)</sup> аномальным.

Что же касается серебра, то слишком малый выход на нем, не соответствующий работе вырывания электронов (3.9 eV), можно думать, находится в связи с очень легкой его распыляемостью. Это отмечалось в предыдущей работе и видно из того, что Ag в табл. 6, где металлы расположены в порядке убывания их способности к распылению, является высшим членом.

Таблица 6<sup>(8)</sup>

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1. Серебро  | 6. Алюминий |
| 2. Золото   | 7. Медь     |
| 3. Платина  | 8. Вольфрам |
| 4. Палладий | 9. Тантал   |
| 5. Магний   |             |

4. Значение величины факела. Сравнивая энергетические выходы в разных сериях опытов, можно видеть, что при одинаковых, казалось бы, условиях они несколько отличаются друг от друга. Было замечено, что такие «неувязки» происходят от различия в величине факела. С целью выяснения этого были поставлены сравнительные опыты с большим и малым факелом. Для этого, оставляя все параметры установки неизменными, понижалось анодное напряжение, вследствие чего величину факела можно было уменьшить с 7 см до 2 см. Вместе с величиной падала и мощность факела, как это видно из табл. 7.

Таблица 7

Длительность опытов 2 мин. Электрод платиновый

Величина факела в см	Мощность факела в ваттах	Энергет. выход в г HNO <sub>3</sub> на 1 kWh	Объемн. % NO
7	114	30.3	1.5
2	53	20.2	0.5

В заключение следует напомнить, что во всех опытах настоящей и предыдущей работы генератор работал только на одном полупериоде. Питание анода лампы выпрямленным при помощи ртутника током резко увеличилось как мощность, так и размеры факела. В этом случае легко получался факел до 30 см высотой и 7—8 см диаметром (в верхней части). Однако, характер всех соотношений, касающихся синтеза NO, остался прежним.

Химико-технический институт.  
Казанский университет.

Поступило  
31 V 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. И. Мочалов, ДАН, XVIII, № 6 (1938). <sup>2</sup> F. Haber, A. Koenig, ZS. Elektroch., **13**, 725 (1907). <sup>3</sup> F. G. Colina. H. Tartar, J. Phys. Chem., **V**, 1539 (1927). Scheuer, ZS. Elektrochem., **11**, 565, 580 (1905). <sup>4</sup> V. Brode, Über die Oxidation des Stickstoffs in der Hochspannungsflamme (1905). <sup>5</sup> E. Brinper, Ph. Naville, J. Chim. Phys., **17**, 358 (1919). <sup>6</sup> Таблицы физических констант. Обработ. Я. Г. Дорфман, под ред. А. Ф. Иоффе, изд. 1928 г., стр. 193. <sup>7</sup> А. Б. Шехтер, Химические реакции в электрическом разряде (1935), стр. 48. <sup>8</sup> А. Соколик, Статья в сб. «Проблемы кинетики и катализа» (1935), стр. 165.