

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. АПЕЛЬБАУМ и М. ТЕМКИН

ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА НА ПЛАТИНЕ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 VIII 1950)

Ранее было показано (1), что реакция окисления аммиака при атмосферном давлении протекает во внешне-диффузионной области. Для того чтобы наблюдать реакцию в кинетической области, мы изучили ее при низких давлениях в статической системе. Методика опытов и способ анализа продуктов коренным образом отличались от применявшихся Боденштейном и его сотрудниками в их исследованиях реакции окисления NH_3 при низких давлениях (2-6).

Схема установки дана на рис. 1. Реакция проводилась на платиновой проволоке диаметром 0,1 мм и длиной 10 см, нагревавшейся током. Ее температура определялась по сопротивлению и во всех опытах была равна 820° . Ловушка 2 системы находилась в криостате 3 и содержала твердый аммиак. Температура криостата была близка к -140° , она поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,15^\circ$ и определяла давление аммиака в системе, которое, таким образом, оставалось постоянным в течение опыта. Такая методика была выбрана для того, чтобы избежать искажающего действия поглощения аммиака стеклянными стенками (при низких давлениях, порядка 10^{-2} мм рт. ст., до 90% NH_3 , впущенного в стеклянный сосуд обычного размера, поглощается стенками). Система содержала тепловой манометр Пирани, а также манометр Мак-Леода.

Для измерения давлений NH_3 были определены поправки к манометру Мак-Леода путем сравнения его показаний с манометром Габера — Лангмюра. Манометр Пирани был откалиброван по манометру Мак-Леода, причем, поскольку калибровки по NO и O_2 были близки, для измерения давления смесей этих газов использовалась калибровка по кислороду. Система была снабжена специальной дозировочной бюреткой 9, состоявшей из трехходового крана с двумя каналами и U-образного капилляра, содержащего ртуть до уровня крана в обоих коленях. Эта бюретка позволяла вводить в систему кислород и окись азота. Однократное наполнение бюретки давало от 0,6 до 15 mm^3 газа (0° , 1 атм.) с ошибкой от 5 до 2%. Объем всей системы до крана 10 был равен 1700 cm^3 ; объем части установки от крана 10 до ртутного затвора 4 составлял 440 cm^3 .

Для микроопределения окиси азота в продуктах окисления аммиака была использована гетерогенная реакция NO с кислородом на охлаждаемых жидким воздухом стенках (7,8) (при давлениях порядка 10^{-2} мм рт. ст. гомогенная реакция между NO и O_2 практически не имеет места). Состав продукта этой реакции, повидимому, несколько зависит от области давлений, в которой проводится реакция. В среднем из 13 опытов при давлениях O_2 от $6,5$ до $19,4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и давлениях NO от $12,0$ до $22,8 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. было найдено, что 1 молекула O_2

реагирует с 2,7 молекулами NO . Эта величина использовалась для расчета анализов. Падение давления в системе в результате реакции между NO и O_2 , вызванной охлаждением ловушки 7, наблюдалось по манометру Пирани (манометр Мак-Леода для этой цели непригоден, так как при сжатии газовой смеси в капилляре происходит гомогенная реакция NO с O_2).

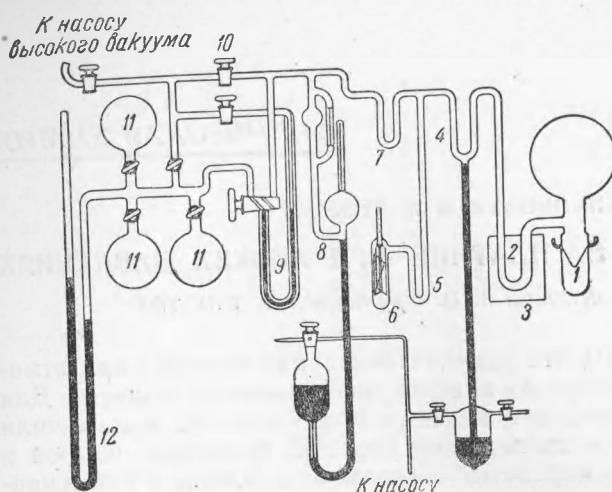


Рис. 1. 1 — платиновая нить; 2 — ловушка; 3 — криостат; 4 — ртутный затвор; 5 — ловушка, охлаждаемая смесью ацетона и твердой углекислоты; 6 — манометр Пирани; 7 — ловушка; 8 — манометр Мак-Леода; 9 — дозировочная бюретка; 10 — кран; 11 — запасные колбы с O_2 , NH_3 и NO ; 12 — манометр

при добавлении NO показывало содержание кислорода. В итоге таких операций можно было определить количество O_2 в исходной газовой смеси. В смесях, содержащих NH_3 , NO и O_2 , определение NO и O_2 производилось, как описано выше. Давление аммиака в этих опытах задавалось температурой криостата; перед выполнением анализа ловушка 2 отключалась при помощи ртутного затвора 4 от ловушки 7, чтобы избежать перегонки аммиака из ловушки 2. Для определения суммы начальных давлений NO и O_2 в смеси с NH_3 из значений потерь тепла нитью манометра Пирани вычиталась величина, обусловленная аммиаком. В табл. 1 приведены результаты анализа искусственных смесей.

Были проведены опыты окисления аммиака кислородом на платиновой нити. После прекращения накала платиновой нити закрывался ртутный затвор 4 и в части установки от крана 10 до ртутного затвора 4 производился анализ газовой смеси. Эти опыты показали, что при реакции образуются большие количества окиси азота*.

Наличие NO в продуктах реакции с несомненностью доказывается протекающей во времени реакцией с кислородом при охлаждении

Таблица 1

| Начальное давление мм рт. ст. $\times 10^3$ | | | Найдено анализом мм рт. ст. $\times 10^3$ | |
|---|-------------|--------------|---|--------------|
| NH_3 | NO | O_2 | NO | O_2 |
| — | 7,15 | 2,4 | 7,65 | 2,2 |
| — | 18,4 | 9,1 | 18,9 | 9,4 |
| — | 19,7 | 20,0 | 20,25 | 20,75 |
| — | 20,6 | 5,6 | 21,45 | 6,0 |
| 3,3 | 17,2 | 16,9 | 16,9 | 17,0 |
| 5,7 | 19,2 | 12,8 | 18,5 | 12,6 |
| 6,9 | 19,2 | 10,8 | 18,9 | 10,9 |

* Образование окиси азота наблюдали В. М. Пыжев и М. И. Темкин в опытах окисления аммиака при низких давлениях, проведенных в 1934 г. (7), однако явление поглощения аммиака стеклом воспрепятствовало количественному анализу результатов.

ловушки 7 жидким воздухом; при этом ход давления со временем вполне аналогичен наблюдавшемуся с искусственно приготовленными газовыми смесями, содержащими NO и O₂. Анализ продуктов реакции, проведенный по способу, описанному выше, дал результаты, представленные в табл. 2. Неконденсирующийся при температуре жидкого воздуха и не реагирующий при этой температуре ни с NO, ни с O₂ газ мы считали за N₂ (этот газ не мог быть водородом, так как опыты показали, что на нагретой платиновой нити манометра Пирани введенной в систему водород быстро реагировал с кислородом; окисление аммиака на нити манометра не имело места).

Таблица 2

| № опыта | Начальное давление в мм рт. ст. $\times 10^3$ | | Время реакции в сек. | Давление после реакции в мм рт. ст. $\times 10^3$ | | | Выход NO в % | Вычисл. давление O ₂ в мм рт. ст. $\times 10^3$ |
|---------|---|----------------|----------------------|---|----------------|----------------|--------------|--|
| | NH ₃ | O ₂ | | NO | O ₂ | N ₂ | | |
| 1 | 7,5 | 48,7 | 15 | 8,0 | 35,6 | 1,9 | 68 | 48,5 |
| 2 | 7,5 | 24,0 | 15 | 11,05 | 7,8 | 1,5 | 78 | 23,8 |
| 3 | 3,0 | 24,2 | 15 | 4,75 | 16,35 | 1,0 | 70 | 23,8 |
| 4 | 3,4 | 24,0 | 30 | 6,35 | 13,35 | 1,0 | 76 | 22,8 |
| 5 | 3,1 | 16,8 | 30 | 8,4 | 4,7 | 0,7 | 86 | 16,2 |
| 6 | 3,2 | 38,5 | 90 | 20,0 | 9,8 | 2,1 | 83 | 38,0 |

В последнем столбце табл. 2 даны величины начального давления O₂, вычисленные из давлений NO, N₂ и O₂ после реакции, в предположении, что в системе происходили реакции



Совпадение вычисленных таким путем значений давления O₂ с фактическими начальными давлениями показывает, что никаких кислород-содержащих продуктов, способных конденсироваться в криостате, кроме H₂O, не образуется.

В условиях наших опытов газовая фаза имела комнатную температуру и поэтому гомогенное образование окиси азота было исключено. Таким образом, доказано ее образование на поверхности платины. Обнаруженная Боденштейном азотистая кислота (^{2,3}), очевидно, получалась при взаимодействии с водой продукта реакции NO с O₂ на охлажденной жидким воздухом стенке, служившей в опытах Боденштейна для конденсации продуктов реакции. Таким образом, неучет гетерогенной реакции NO с O₂ привел к ошибочным выводам. Краусс (⁴), проводивший опыты окисления аммиака по методике Боденштейна, не обнаружил даже следов окиси азота в неконденсирующихся газах. Наши специальные опыты показали, что при низких давлениях двуокись азота полностью связывается ртутью, содержащейся в вакуумной установке (известно образование соединений NO₂ с медью и другими металлами (⁹)). Естественно поэтому, что при методике микроанализа газов Краусса, основанной на окислении NO в NO₂, с последующим определением NO₂, окись азота не могла быть обнаружена в числе продуктов реакции, так как в установке имелась ртуть. Наши результаты не исключают возможности образования гидроксиламина при температуре платины выше 1100° (^{3,4}), однако при обычной температуре реакции 800—900° образуется только NO и N₂.

Результаты измерения скорости реакции могут быть несколько искажены тем, что скорость подачи аммиака в реакционный сосуд из ловушки 2 была сравнима со скоростью реакции (диаметр соедини-

тельной трубки был равен 13 мм). Все же, поскольку первоначальный запас аммиака в реакционном сосуде того же порядка, что и все прореагировавшее количество аммиака, результаты измерений могут быть использованы для приближенного суждения о скорости реакции.

Табл. 2 показывает, что скорость реакции в первом приближении пропорциональна давлению аммиака и не зависит от давления кислорода. Поэтому можно предположить, что реакция окисления аммиака происходит при ударе молекулы NH_3 о поверхность платины, практически полностью покрытую адсорбированным кислородом, подобно тому, как это было установлено Лангмюром ⁽¹⁰⁾ для реакций CO и H_2 с O_2 на платине при высоких температурах. Сопоставление скорости реакции с числом ударов молекул NH_3 о поверхность показывает, что примерно один из двадцати ударов ведет к реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
9 VIII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Апельбаум и М. Темкин, ЖФХ, **22**, 179, 195 (1948). ² M. Bodensteini и G. Büttner, Zs. angew. Chem., **47**, 364 (1934). ³ M. Bodenstein, ibid., **48**, 327 (1935); Trans. Electrochem. Soc., **71**, 353 (1937); Zs. Elektrochem., **47**, 501 (1941); Zs. phys. Chem., (B), **50**, 333 (1941). ⁴ W. Krauss, ibid., **39**, 83 (1938). ⁵ W. Krauss и H. Schuleit, ibid., **45**, 1 (1940). ⁶ R. Wedlandt, Zs. Elektrochem., **53**, 307 (1949). ⁷ М. Темкин и В. Пыжев, Acta Physicochim. URSS, **1**, 177 (1934). ⁸ М. Темкин и В. Пыжев, там же, **2**, 473 (1935). ⁹ Gmelin's Handb. d. anorg. Chem. Stickstoff, 8 Aufl., No. 3—4, 805, 1936. ¹⁰ I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., **17**, 621 (1922).