

## ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА В ПРЕРЫВИСТОМ РАЗРЯДЕ

М. Я. Кушнерев и А. Б. Шехтер

Метод получения  $C_2H_2$  из газообразных и жидких углеводородов в дуговом или тлеющем разряде дает удовлетворительные результаты, повидимому, только в тех случаях, когда обеспечивается закалка продуктов и уменьшается время воздействия разряда на систему<sup>1</sup>.

Термохимические подсчеты и кинетические соображения дают основание попытаться получить  $C_2H_2$  путем воздействия на жидкие углеводороды прерывистого разряда<sup>2</sup>.

Одной из наиболее легко осуществимых в лабораторных условиях форм прерывистого разряда является конденсированный разряд, дающий возможность без труда регулировать длительность единичного импульса. Ранее нами было исследовано<sup>2</sup> действие конденсированного разряда на мазут и антраценовое масло с целью выяснения возможности получать таким образом газ, содержащий достаточно высокий процент ацетилена, и подбора оптимальных условий в смысле затрат энергии.

Опыты, описанные ранее<sup>2</sup>, носили сугубо ориентировочный характер. Однако, несмотря на небольшую точность, полученные данные позволили сделать два существенных вывода. Во-первых, была установлена возможность при малом насыщении масла ацетиленом получать газ с высоким содержанием ацетилена (до 28,8%). Во-вторых, была установлена ясно выраженная тенденция к понижению суммарного расхода энергии  $E$  (рассчитанной по числу импульсов  $n$  по формуле  $E = n \cdot \frac{CV^2}{2}$ , где  $C$  — емкость,  $V$  — напряжение на зажимах конденсатора) на один объем получаемого  $C_2H_2$ , с уменьшением емкости, включенной в контур.

Одно из возможных объяснений этой закономерности могло бы заключаться в том, что при меньшей емкости длительность разряда меньше, и, следовательно, условия закалки после прекращения импульса более благоприятны. Однако в предыдущей работе<sup>2</sup> (стр. 484) уже указывалось, что... «все факторы, влияющие на выход  $C_2H_2$  через изменение высокотемпературного равновесия, должны были бы, в основном, влиять на процент содержания  $C_2H_2$ , и только через этот последний, — на расход энергии, падающий на единицу  $C_2H_2$ . Полученные данные не дают указаний на существование сильных эффектов этого типа; отсюда естественно сделать вывод, что условия закалки после прекращения импульса, примерно, одинаковы во всех случаях. Таким образом наблюдаемые зависимости от емкости не могут быть объяснены изменением условий закалки».

Мы полагаем, что установленная ранее зависимость расхода энергии от емкости относится лишь к суммарной энергии во всем контуре, а не к реально затраченной в масле энергии разряда.

Целью настоящей работы явилось уточнение полученных ранее результатов с более усовершенствованной методикой и определение истинной энергии, затраченной в масле на получение единицы объема  $C_2H_2$  при различных емкостях.



## Методика эксперимента

Опыты производились в небольшом, сплошь эбонитовом приборе, снабженном двумя раздвижными электродами, термометром и мешалкой. Прибор этот, служивший калориметром, заполнялся антраценовым маслом и сверху закрывался плотно пригнанной металлической теплоизолированной крышкой, снабженной стеклянной бюреткой для собирания газа.

Конденсаторы, заряжаемые высоковольтным трансформатором, разряжались через исследуемое масло. В ряде опытов конденсаторы присоединялись к реакционному прибору лишь после отключения их от высоковольтного трансформатора. Отключение конденсаторов от высокого напряжения и приключение их к реакционному прибору производилось специально сконструированным вакуумным переключателем, способным давать до 300 переключений в 1 мин., без искры при включении и выключении (подробнее его конструкция описана в другом месте<sup>3</sup>). Счет числа импульсов производился специальным счетчиком.

Как показала осциллограмма<sup>1</sup>), характер получающихся в наших условиях разрядов через масло был колебательный, быстро затухающий, и при емкости конденсатора  $C = 0,125 \mu F$  период был порядка  $6 \cdot 10^{-6}$  сек.

Так как, согласно исследованиям Лоренца, Федерсена и др.<sup>4</sup>, при разряде конденсаторов через искровой промежуток период можно рассчитывать по упрощенной формуле Томсона, то, полагая  $T = 2\pi\sqrt{LC}$ , получаем, что самоиндукция нашего контура была порядка  $\sim 10^{-5}$  генри.

Определение энергии, затраченной в масле, велось по повышению температуры масла при прохождении через него разряда конденсатора и по количеству генерированного газа. Искомая энергия получалась как сумма энергии, затраченной на нагрев, и энергии, пошедшей на химическое превращение. Последняя, исходя из термохимических данных<sup>2</sup>, принималась равной 3 kWh на 1 м<sup>3</sup> получаемого C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Энергия затраченная на нагрев масла, подсчитывалась по формуле  $\dot{E} = C \cdot m \cdot \Delta t$  кал, где  $m$  — масса масла,  $C$  — его теплоемкость,  $\Delta t$  — повышение температуры. Теплоемкость масла была определена и оказалась равной 0,3 кал/град. Теплоемкость калориметра (реакционного прибора) определялась специальными опытами.

## Результаты опытов

Первые же опыты, проведенные с калориметрическим определением затрачиваемой энергии, без специального подбора оптимальных условий, показали, что энергия, затрачиваемая в масле на получение единицы объема C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, не меняется сколько-нибудь значительно при изменении емкости от 0,0005 до 0,25  $\mu F$ , т. е. в 500 раз. Изменение в величине затрачиваемой энергии не имеет систематического хода (табл. 1).

Таблица 1

№ опыта	Емкость $\mu F$	Расход на 1 м <sup>3</sup> газа по нагреву kWh
1	0,0005	3,8
2	0,0005	4,2
3	0,001	3,1
4	0,001	2,9
5	0,01	4,1
6	0,01	3,3
9	0,125	2,5
10	0,125	2,8
12	0,25	3,6
13	0,25	2,9

Таблица 2

Зависимость расхода энергии от расстояния между электродами при постоянной емкости

№ опыта	Емкость $\mu F$	$d$ мм	Расход на нагрев масла на м <sup>3</sup> газа kWh	Напряжение —10 000V
152	0,01	1,2	1,1	—
150	0,01	2,2	1,6	—
148	0,01	5,0	150	—

Дальнейшие опыты показали, что расходы энергии на один объем C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, будучи практически независимыми от емкости, в то же время очень резко зависят от расстояния между электродами  $d$ . Эта зависимость показана в табл. 2.

<sup>1</sup>) Авторы считают приятным долгом выразить здесь Ю. Б. Харитону и Б. М. Степанову свою благодарность за съемку осциллограммы.



Изменяя напряжение и расстояние между электродами, можно было подобрать условия, при которых при всех емкостях от 0,001 до 0,25  $\mu\text{F}$  расход энергии составлял около 2,6 kWh на 1 м<sup>3</sup> газа.

В табл. 3 приведены результаты типичной серии опытов при напряжении 10 000 V и  $d$  равном 1,25—2,5 мм. Как видно из таблицы, расходы оказались независимыми от того, производился ли опыт с отключением конденсаторов от высокого напряжения, или без отключения.

Таблица 3

№ опыта	Емкость $\mu\text{F}$	Расходы на м <sup>3</sup> газа по нагреву kWh	Расходы на м <sup>3</sup> газа по числу импульсов kWh	% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> в газе	мм	Примечание
14	0,25	2,4	17,0	—	2,5	С перекл.
15	0,25	2,7	17,3	—	2,5	» »
16	0,125	2,6	14,0	27	2,5	» »
95	0,125	2,8	—	25	1,25	Без перекл.
18	0,01	2,7	7,0	—	2,5	С перекл.
143	0,01	2,7	—	26	1,25	Без перекл.
139	0,001	2,6	—	24	1,25	» »
140	0,001	2,8	—	24	1,25	» »

В столбце 4 табл. 3 приведены расходы энергии, рассчитанные по числу импульсов. Эти суммарные расходы оказались значительно превышающими расходы, измеренные калориметрически, и при том возрастающими с увеличением емкости (в полном согласии с данными предыдущей работы)<sup>2</sup>.

Что касается содержания C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в газе, то, благодаря малому объему реакционного прибора, удавалось довольно быстро достигнуть частичного насыщения масла ацетиленом, так что можно было считать измеряемый процент C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> не очень заниженным. Измеренный процент ацетилена в газе был во всех опытах порядка 23—27%. В отдельных опытах удавалось получать до 30% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Как показывает табл. 3, расход энергии, определенный калориметрически, при изменении емкости в 250 раз оставался постоянным. В то же время суммарный расход во всем контуре с увеличением емкости резко возрастает. Это указывает на увеличение потерь на джоулево тепло в проводах при возрастании емкости.

Для непосредственного определения этих потерь и для получения общего баланса суммарной энергии, была проведена серия опытов, с включением в контур последовательно с реакционным прибором, специального графитового безиндукционного сопротивления ( $R = 10 \Omega$ ), помещенного в водяной калориметр и превосходящего сопротивление проводов контура примерно в 25 раз.

Как показала осциллограмма, включение этого сопротивления не меняло колебательного характера разряда.

Измеряя нагрев масла, количество генерированного газа и нагрев сопротивления  $R$ , и зная общее число импульсов, можно было при такой схеме получить общий баланс энергии при различных емкостях.

Проведенные опыты действительно показали, что в пределах точности опыта, суммарная энергия разрядов конденсатора  $E = n \cdot \frac{CV^2}{2}$  равна сумме энергии, затрачиваемой на нагрев масла, на нагрев проводов и на химическую реакцию (табл. 4).



Таблица 4  
Баланс суммарной энергии разряда

№ опыта	Емкость $\mu F$	Затраченная энергия на:			Сумма затрат на нагрев масла, химическ. реакц. и нагрев проводов $kWh \cdot 10^5$	Суммарная энергия $E = n \frac{1}{2} CV \cdot kWh \cdot 10^5$
		нагрев масла $kWh \cdot 10^5$	химическ. реакцию $kWh \cdot 10^5$	нагрев проводов $kWh \cdot 10^5$		
101	0,125	2,5	0,8	63	66,3	65,0
197	0,125	2,5	0,5	50	53,0	55,0
198	0,01	1,2	0,3	12	13,5	14,6

Данные табл. 4 показывают удовлетворительное совпадение величины  $E$  с суммой затрат энергии в масле, в проводах и на химическое превращение.

После того как был экспериментально установлен баланс суммарной энергии импульсного разряда, была проведена серия опытов без переключателя (а, следовательно, и без счета импульсов) с варьированием емкости в широких пределах. В этих опытах суммарная энергия разряда принималась равной сумме энергии, затраченной на нагрев масла и проводов и на химическое превращение.

Таблица 5

№ опыта	Емкость $\mu F$	Затрата энергии в %			Примечание
		на нагрев масла	на химич. реакцию	на потерю в проводах (джоулево тепло)	
191	0,0001	64	27	9	Без переключ.
181	0,001	50	17	33	» »
189	0,01	11	4	85	» »
198	0,01	8	2	90	С переключ.
190	0,125	5	1	93	Без переключ.
197	0,125	5	1	94	С переключ.
101	0,125	4	1	95	» »

В табл. 5 приведено распределение суммарной энергии разряда между маслом, проводами и химической реакцией при различных емкостях.

Как показывает табл. 5, распределение суммарной энергии импульса при  $C = 0,125 \mu F$  и  $C = 0,01 \mu F$  не зависит от того, велся ли опыт с переключателем или без него.

Чтобы определить зависимость характера этого распределения от сопротивления контура, мы провели еще серию опытов при включении в контур безиндукционного сопротивления порядка  $2800 R^1$ .

Оказалось, что общий характер распределения энергии разряда в зависимости от емкости сохраняется и при этом сопротивлении,

<sup>1)</sup> Характер разряда при этом должен был быть аperiодическим, ибо  $R^2$  было  $> 4\sqrt{\frac{L}{C}}$ .



но доля энергии, приходящейся при данной емкости на бесполезные затраты в проводах, увеличивается с увеличением сопротивления (табл. 6).

Исходя из опытов, дающих общий баланс суммарной энергии, можно далее из серии опытов, проведенной со счетом импульсов, рассчитать распределение энергии разряда без специально включенного сопротивления (т. е. при сопротивлении контура 0,4). Эти расчеты приведены в табл. 7. Данные табл. 7 подтверждают еще раз полученную выше закономерность: доля бесполезно затраченной энергии при данной емкости падает с уменьшением сопротивления контура и возрастает с увеличением емкости.

В табл. 8, составленной из данных табл. 5, 6, 7, иллюстрируется зависимость распределения энергии разряда от емкости и от сопротивления контура.

Таблица 6

Распределение энергии разряда при  $R = 2800 \Omega$

№ опыта	Емкость $\mu F$	Затрата энергии в %		
		на нагрев масла	на химическ. превращение	на нагрев проводов
167	0,0001	33	22	45
187	0,001	27	12	61
173	0,01	3,5	1,5	95
174	0,125	2,2	0,8	97

Таблица 7

Распределение энергии разряда при  $R = 0,4 \Omega$

№ опыта	Емкость $\mu F$	Затрата энергии в %		
		на нагрев масла	на химическ. превращение	на нагрев проводов
14	0,52	14	6	80
16	0,125	16	7	77
18	0,01	37	13	50

Таблица 8

Зависимость распределения энергии разряда от емкости и сопротивления

№ опыта	Емкость $\mu F$	Сопротивление контура $R$	Затрата энергии в %			Реальный суммарный расход на $M^3$
			на потери в проводах	на нагрев масла	на химич. превращ.	
16	0,125	0,4	77	16	7	43
190		10	93	5	2	150
174		2800	97	2,2	0,8	375
18	0,001	0,4	50	37	13,0	23
189		10	85	11	4	125
173		2800	95	3,5	1,5	200
181	0,001	10	33	50	17	18
187		2800	61	27	12	25
191	0,0001	10	9	64	27	11
167		2800	45	33	22	13,6



Таким образом наиболее выгодными условиями в отношении возможно более полного использования энергии разряда является работа с малым сопротивлением контура и с минимальной емкостью.

Таблица 9  
Расходы при разряде без включения емкости, замер. калориметрический

№ опыта	Расход на 1 м <sup>3</sup> газа kWh	% <sup>3/2</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
86	1,5	22,0
87	2,1	24,0
88	1,4	26,0
90	1,4	23,1
92	1,3	23,1
94	1,3	23,8
97	2,0	29,8
98	2,3	22,5
135	2,0	24,0
136	1,8	27,3
137	1,6	25,0

Напряжение 10 000 V. Расстояние между электродами  $d=1,2$  мм.

Поэтому, реальный суммарный расход в этом случае был  $\cong 12$  kWh/м<sup>3</sup> C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, т. е. одного порядка с расходами при импульсном разряде при емкости  $C = 0,0001$   $\mu$ F.

Отметим, что длительное воздействие искрового разряда на антраценовое масло вызывает в нем довольно сильные изменения.

Так, например, вязкость обработанного в течение 10 час. масла приблизительно в три раза превосходит вязкость свежего, не подвергавшегося воздействию разряда масла.

Фракционная перегонка свежего масла, и, соответственно, масла подвергавшегося длительному воздействию разряда, показала довольно значительные изменения в составе масла (табл. 11) в сторону уменьшения количества антраценовых фракций и увеличения количества пека и нафталина.

### Обсуждение результатов

Процесс искрового пробоя масел не является еще достаточно изученным, и механизм его не определен однозначно. Пока неясно, каким путем создаются в масле нужные для осуществления пробоя ионы. Ряд авторов связывает явление пробоя масла с имеющимися в нем примесями или с присутствием в нем влаги (см., например, Пик<sup>5</sup>).

Некоторые авторы (Гюнтершюльце, Кок<sup>6</sup>) на основании сильной зависимости пробоя от давления сводят пробой в жидкостях к га-

Далее было исследовано воздействие на масло разряда с наименьшей возможной в наших условиях емкостью, а именно, без специально включенной емкости, т. е. лишь с емкостью самих электродов. Электроды представляли собой плоские круглые пластинки диаметром в 1 см; при расстоянии между ними в 1-2 мм, емкость их была порядка  $\cong 5 \cdot 10^{-6}$   $\mu$ F.

При приложении к этим электродам выпрямленного высокого напряжения при соответствующем подборе расстояния между электродами получался типичный импульсный, прерывистый разряд.

При пропускании такого разряда через масло получался газ с достаточно высоким содержанием C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Расход энергии, идущей на образование 1 м<sup>3</sup> газа (замеренный калориметрически), оказался в некоторых опытах несколько ниже расходов, полученных при больших емкостях, однако, одного порядка с ними. Результаты типичной серии опытов с таким разрядом приведены в табл. 9. В смысле использования энергии эта схема оказалась гораздо менее выгодной, чем разобранный выше импульсный, ибо здесь емкость разряжалась через большое сопротивление ( $\cong 900\Omega$  вторичной обмотки трансформатора).

Таблица 10  
Распределение энергии разряда без специального включения емкости

№ опыта	R $\Omega$	Затраты энергии в %e		
		на нагрев масла	на химич. реакцию	на нагрев проводов
168	2 800	30	23	47
169	2 800	33	23	44



зовому пробоя. Исследования Пика<sup>5</sup> показали сильное влияние длительности импульса на пробивное напряжение. Кроме того явление пробоя в сильной степени зависит от характера приложения импульса, от формы электродов и расстояния между ними.

Одним из наиболее изученных примеров пробоя масел является работа масляных выключателей, где рвутся кратковременные дуги в масле. При работе их генерируется газ, с затратой энергии около  $5 \text{ kWh/m}^3$  газа<sup>7</sup>, содержащий около 70%  $\text{H}_2$  и 20—25%  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Кессельрингу<sup>8</sup> удалось, пользуясь кино-съемкой и

прохождении кратковременных дуг через масло. На основании термохимических подсчетов Энгель<sup>9</sup> приходит к выводу, что при работе масляных выключателей на химическое превращение тратится лишь 29% всей энергии разряда.

Наши опыты проводились в условиях импульсного разряда через антраценовое масло. Данные по расходам энергии на единицу газа и по процентному содержанию  $\text{C}_2\text{H}_2$ , как видно из табл. 3, показывают некоторый разброс, вполне понятный в свете только что изложенных сведений о чувствительности пробоя по отношению к ряду факторов.

Полученные нами данные о воздействии импульсного разряда на антраценовое масло показывают, что при этом следует различать «полезную» и «бесполезную» часть расходов энергии. «Бесполезная» часть сводится к расходам на джоулево тепло в проводах, «полезная» — затрачивается в самом масле и, в свою очередь, делится на часть, идущую на нагрев масла и часть, идущую на химическое превращение.

Из полученных нами данных видно, что «бесполезная» часть энергии, составляющая при наименьшей исследованной нами емкости ( $\sim 10^{-4} \mu\text{F}$ ) лишь  $\sim 9\%$ , возрастает с емкостью и при  $C = 0,125 \mu\text{F}$  уже составляет свыше 90%. В то же время доля энергии разряда, идущая на химическое превращение, непрерывно возрастает с уменьшением емкости, составляя при наименьших емкостях свыше 25%.

Увеличение потерь на джоулево тепло в проводах при увеличении емкости можно объяснить тем, что при увеличении емкости растет избыточная энергия разряда, превышающая энергию, необходимую для пробоя масла<sup>1)</sup>.

Масляный промежуток представляет собой переменное сопротивление, до завершения пробоя значительно превосходящее сопротивление проводов, после же завершения пробоя, — делающееся очень малым. Поэтому потери на джоулево тепло после завершения пробоя происходят в основном в проводах. Отсюда понятно, что при повышении энергии каждого импульса увеличиваются и относительные потери на джоулево тепло в проводах.

Из изложенного в п. 1 ясно, что наиболее выгодным в смысле использования энергии разряда режимом является работа с наи-

Таблица 11

Фракции	Масло в %		Баланс
	свежее	обработанное	
0 — 160°	16,5	16,4	
180 — 230°	6,8	13,2	+ 6,4
260 — 290°	48,7	40,5	- 8,2
300 — 320°	15,1	7,1	- 8,0
Пек	12,3	22,0	+ 10,0

<sup>1)</sup> В истолковании этого явления принимал участие проф. А. Ф. Вальтер, которому авторы выражают свою благодарность за ценные советы и совместное обсуждение ряда вопросов, связанных с пробоем масел.



меньшей из исследованных емкостей, при которой в проводах теряется не более 9% энергии.

Примененный тип разряда дает возможность получать ацетилен из масел с достаточно низким расходом энергии, причем закалка продуктов осуществляется без каких бы то ни было аэродинамических или механических устройств.

Проведенные для контроля в том же приборе опыты при постоянной дуге показали большой нагрев масла без заметного генерирования газа.

Полученные данные подтверждают предположение, что снижение суммарной энергии на получение одного объема  $C_2H_2$  при уменьшении емкости не связано с изменением условий заправки после прекращения импульса. Действительно, при всех изученных емкостях фактические затраты энергии в масле на один объем  $C_2H_2$ , примерно, одинаковы.

Это указывает на то, что при всех исследованных емкостях условия заправки были достаточно благоприятные. Судя по данным о работе масляных выключателей, для заправки, повидимому, возможно и значительно более длительное время ( $\sim 10^{-2}$  сек.).

#### Выводы

1. Показано, что при прохождении импульсного разряда через антраценовое масло можно при соответствующем подборе электрических параметров, без каких бы то ни было дополнительных устройств, обеспечивающих заправку, получать газ, содержащий 25—30%  $C_2H_2$ , причем затрагиваемая энергия разрядов конденсаторов может быть доведена до 11—12 kWh на 1 м<sup>3</sup>  $C_2H_2$ .

2. Показано, что при изменении емкости от  $5 \cdot 10^{-6}$   $\mu F$  до 0,25  $\mu F$  (т. е. в 50 000 раз) расходы энергии, затрачиваемые в масле при получении одного объема  $C_2H_2$ , примерно одинаковы.

3. Исследован баланс энергии импульсного разряда через масло, и показано, что вся энергия разряда распределяется между нагревом масла, химическим превращением и потерями в проводах, причем распределение это зависит от емкости и сопротивления контура.

Ленинград  
Научно-исследовательский институт  
химической физики  
Лаборатория катализа

Поступило в редакцию  
13 июля 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Например, Лонги, Швейц. пат. 115704, 1929; Уайт, Урмахер, Фролик Ind. Eng. Chem., 22, 20, 1930; Андриссен и Сибо, Герм. пат. 406200; Chem Ztg., 942, 1928, и др.
2. Рогинский и Шехтер, Журн. прикл. химии, 10, 473, 1937.
3. Кушнерев, Бюллетень ЛИХФ, 1938.
4. Lorenz, Wl. ed. Ann., 7, 161, 1879; Miesler, Wiener Ber., 99, 579, 1906; Warburg, Handb. d. Phys., XIV, 356, 1927.
5. Пик, Диэлектрич. явления в технике высоких напряжений, пер. с англ., ОНТИ М.—Л., 1934.
6. Günthershulze, Über die dielektrische Festigkeit, München, 1924; Коск, Jahrb. d. Radioaktiv., 20, 397, 1913; Schuhmann, Handb. d. exper. Physik, 10, 503, 1930.
7. Evers, Wiss. Veröff d. Siemens — K. IV, 324, 1925.
8. Kesselring, Elektrot. Z., 1278, 1927.
9. V. Engel, Gasbildung u. Dissoziationsproz. beim Lichtbogen im Öle, Wiss. Ver. d. Siemens K. 97, 1930.



## ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

IV. РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ АЗОТА НА МЕТАЛЛАХ<sup>1)</sup>

Н. Я. Бубен и А. Б. Шехтер

Рекомбинация различных атомов на металлах представляет собой весьма пеструю картину. Каждая система атом/металл, повидимому, обладает в смысле коэффициента рекомбинации<sup>2)</sup> большей или меньшей специфичностью, происхождение которой еще не ясно. Ярким примером такой специфичности является рекомбинация атомов азота на различных металлах.

Как было показано ранее<sup>1)</sup>, на Pt атомы азота рекомбинируют весьма бурно уже при комнатной температуре, и повышение температуры от 300 до 1800°K не меняет коэффициента рекомбинации.

В то же время на вольфраме во всем интервале температур от 300 до 2000°K не наблюдалось заметной рекомбинации атомов азота<sup>1,2)</sup>.

Наличие столь резкой специфичности в гетерогенной рекомбинации атомов N дает основание надеяться, что более детальное изучение этого процесса на различных поверхностях позволит приблизиться к пониманию его механизма. С точки зрения выяснения механизма гетерогенной рекомбинации особый интерес представляет исследование ее при высоких температурах.

Для атомов H и O такое исследование затруднено делающимся заметным выше 1100—1211°K обратным процессом термической генерации атомов<sup>1)</sup>. Для атомов N эта трудность, ввиду большой теплоты диссоциации молекулы N<sub>2</sub>, отпадает (равновесная концентрация атомов N при давлении порядка нескольких десятых миллиметра еще при 2000°K меньше 0,01%)<sup>1)</sup>. Таким образом и с этой точки зрения атомы N представляются интересным объектом исследования.

Выбор поверхности, на которой можно проводить количественные измерения числа рекомбинирующих атомов в широком температурном интервале, связан с удовлетворением целого ряда физических и физико-химических условий, вытекающих из принятой нами методики (см. ниже). А именно, исследуемый металл должен обладать достаточно высокой температурой плавления, малой упругостью пара вплоть до температуры плавления, достаточно большим удельным сопротивлением. Наконец, температурный ход его сопротивления должен быть достаточно мало искажен эффектом Буша<sup>5)</sup>.

В силу всех вышеизложенных требований, предъявляемых к системе атом/металл, мы, после качественного обследования рекомбинации атомов N на Cu, Fe, Ag, и Ni (во время которого оказалось, что на всех этих металлах уже при комнатной температуре рекомбинация атомов N протекала настолько интенсивно, что проволочки разогревались до-красна), выбрали в качестве объекта исследования рекомбинацию атомов N на Ni.

<sup>1)</sup> Предыдущие статьи этой серии см.: I—Acta Physicochimica URSS, 1, 319, 1934; II—Acta Physicochimica URSS, 4, 757, 1936; III, *ibid.*, 6.

<sup>2)</sup> Коэффициентом рекомбинации мы называем отношение числа рекомбинирующих атомов к числу ударяющихся о поверхность.



## Методика эксперимента

Применявшаяся нами методика была аналогична описанной ранее [1]. На рис. 1 видна схема установки. *A* — разрядная трубка, *B* — реакционный прибор, в который атомы из разряда увлекались струей газа. Измерения велись в струе азота из бомбы, очищенной пропусканием над раскаленными медными стружками и через растворы щелочи и пирогаллола. Через разрядную трубку проходил импульсный разряд с напряжением 8000 V и емкостью  $C = 0,125 \mu F$ .

В реакционный прибор вводились проволоочки из исследуемых металлов; температура их измерялась оптическим пирометром типа Курльбаума с точностью  $\pm 25^\circ$ . За меру числа рекомбинирующих на проволоочке атомов мы принимали тепловой эффект рекомбинации. Для количественных измерений применялся разработанный ранее<sup>3</sup> компенсационный метод, сводящийся к измерению уменьшения мощности  $\Delta W$ , необходимой для поддержания одной и той же температуры нити в газе молекулярном и, соответственно, в атомо-содержащем газе. Измеренная величина  $\Delta W = (I_1^2 - I_2^2) \cdot R$ , связана с  $N_r$  — числом атомов, рекомбинирующих на поверхности, формулой:

$$N_r = \frac{\Delta W \cdot 2 \cdot 6,06 \cdot 10^{23}}{D}, \quad (1)$$

где  $D$  — теплота диссоциации молекулы на 1 граммолекулу. Диаметр употреблявшихся никелевых проволоочек был 0,05 мм; длина была  $\sim 5$  см.

## Экспериментальные данные и обсуждение результатов

Опыты, проведенные по рекомбинации атомов N на никелевых проволоочках, показали, что число атомов  $N$ , рекомбинирующих на Ni проволоочке, заметно меняется с изменением температуры проволоочки. На рис. 2, 3, 4 изображены наблюдаемые зависимости  $N_r$  от температуры проволоочки. На оси ординат отложены значения  $N_r$ , рассчитанные по измеренным значениям  $\Delta W$  по формуле (1); на оси абсцисс — температура проволоочки. Парциальное давление атомов N варьировало от 0,004 до 0,02 мм Hg. Крестиками обозначены точки, полученные при повышении температуры проволоочки, кружками — точки, соответствующие понижению температуры проволоочки.

Во всех проведенных опытах кривые зависимости  $N_r$  от  $T$  оказались одного типа, с максимумом, соответствующим температуре 1200—1300°K, (рис. 2, 3, 4).

Местоположение максимума несколько сдвигалось в сторону больших температур при повышении парциального давления атомов (табл. 1).

Левая пологая часть кривых  $N_r(T)$  — до максимума — отображает положительный температурный коэффициент рекомбинации атомов N на Ni. Соответствующая теплота активации, рассчитанная из кривых  $N_r(T)$  полученных в 20 опытах, дала среднее значение порядка  $\sim 2500$  кал, т. е. эта теплота активации того же порядка, что и соответствующая величина при рекомбинации атомов N на Pt и на W.

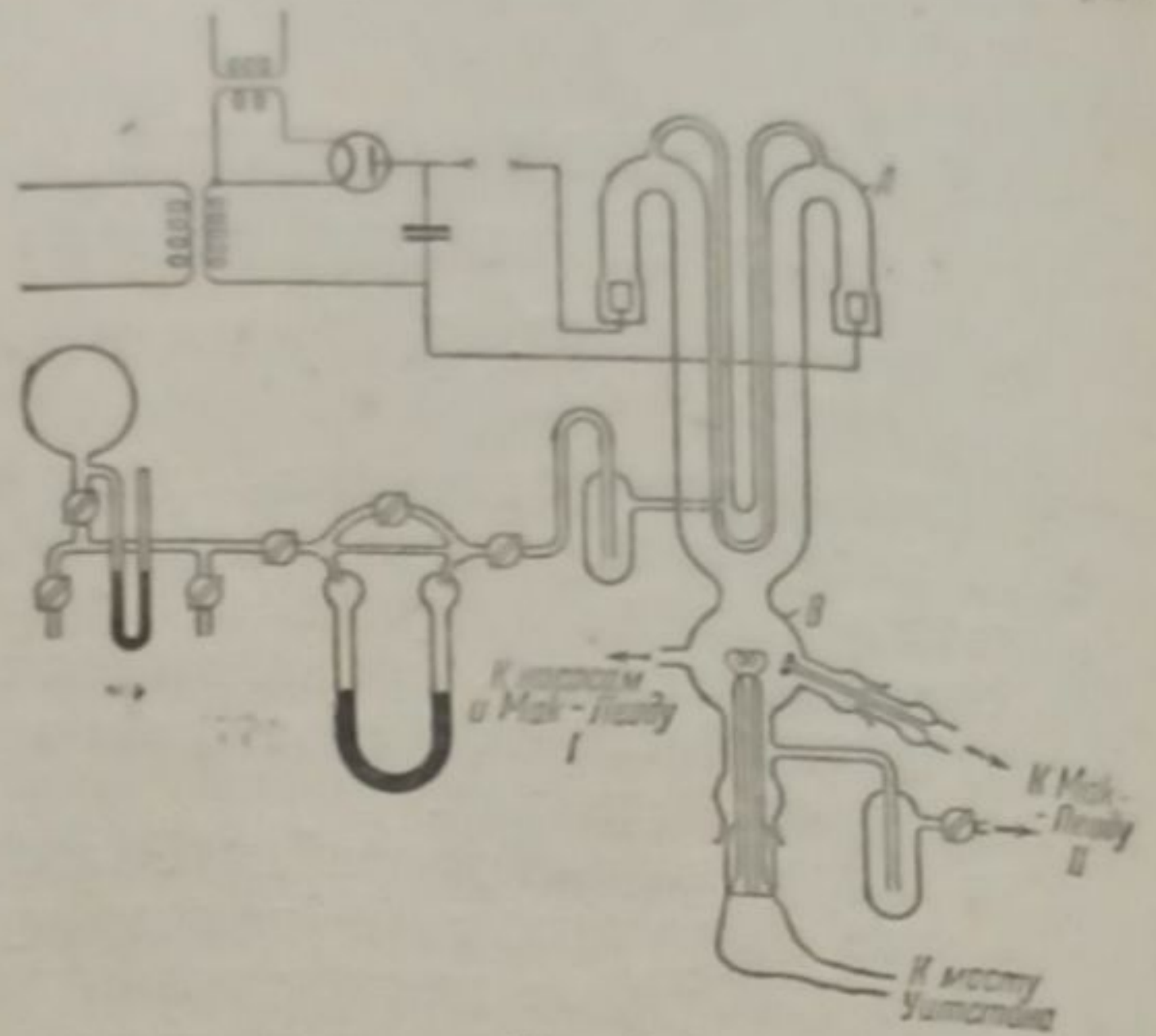


Рис. 1



Правая часть кривой  $N_r(T)$  — за максимумом — значительно более крутая, — соответствует некоторой кажущейся отрицательной теплоте активации, значительно превосходящей теплоту активации рекомбинации.

Исходя из наиболее вероятной в наших экспериментальных условиях схемы рекомбинации при ударе атома, налетающего из объема

Таблица 1

Парциальное давление атомов N в мм Hg	$T_m$ (среднее из серии опытов) $\pm 25$
0,005	$1170 \pm 50$
0,012	1260
0,020	$1330 \pm 50$

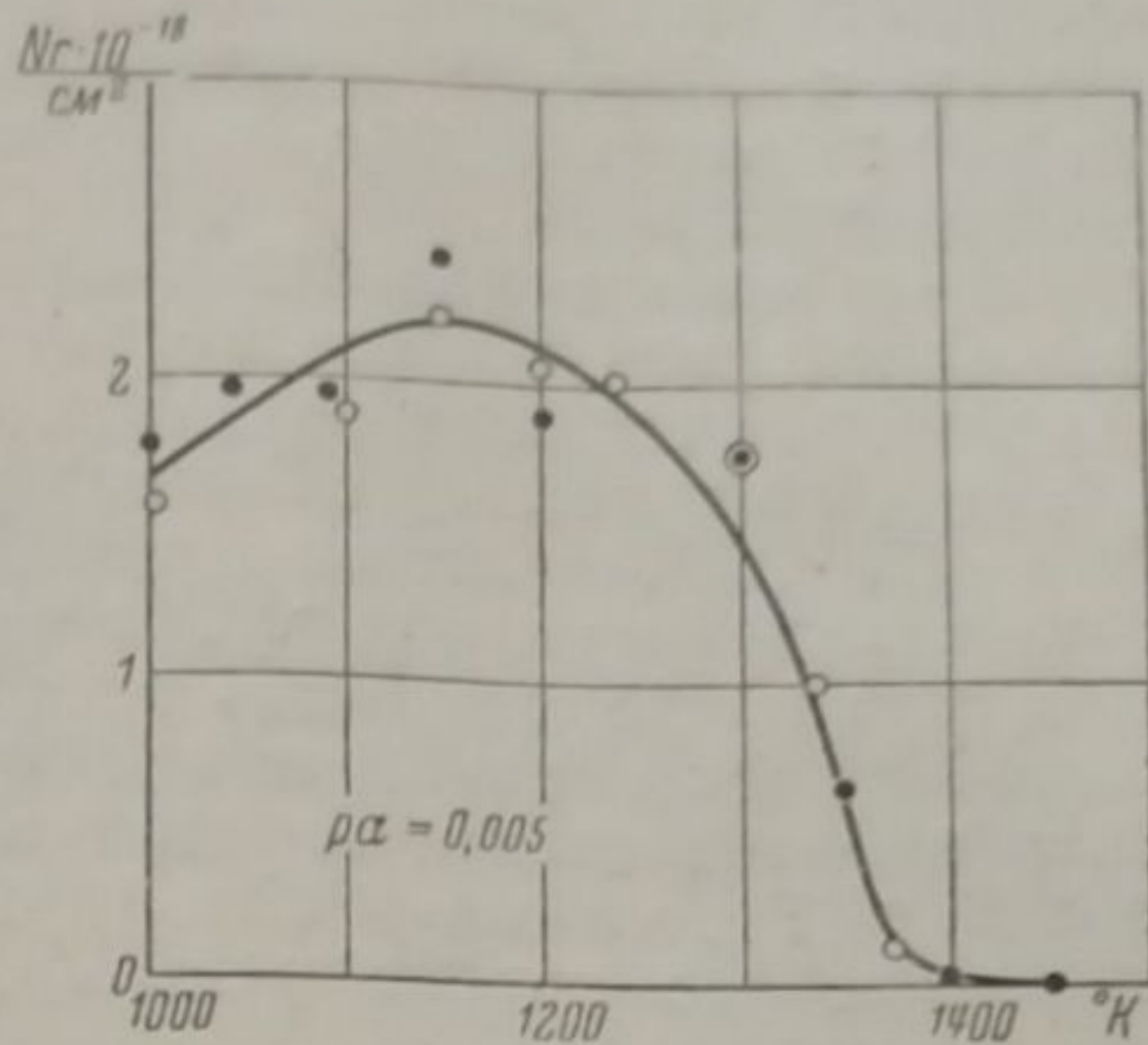


Рис. 2

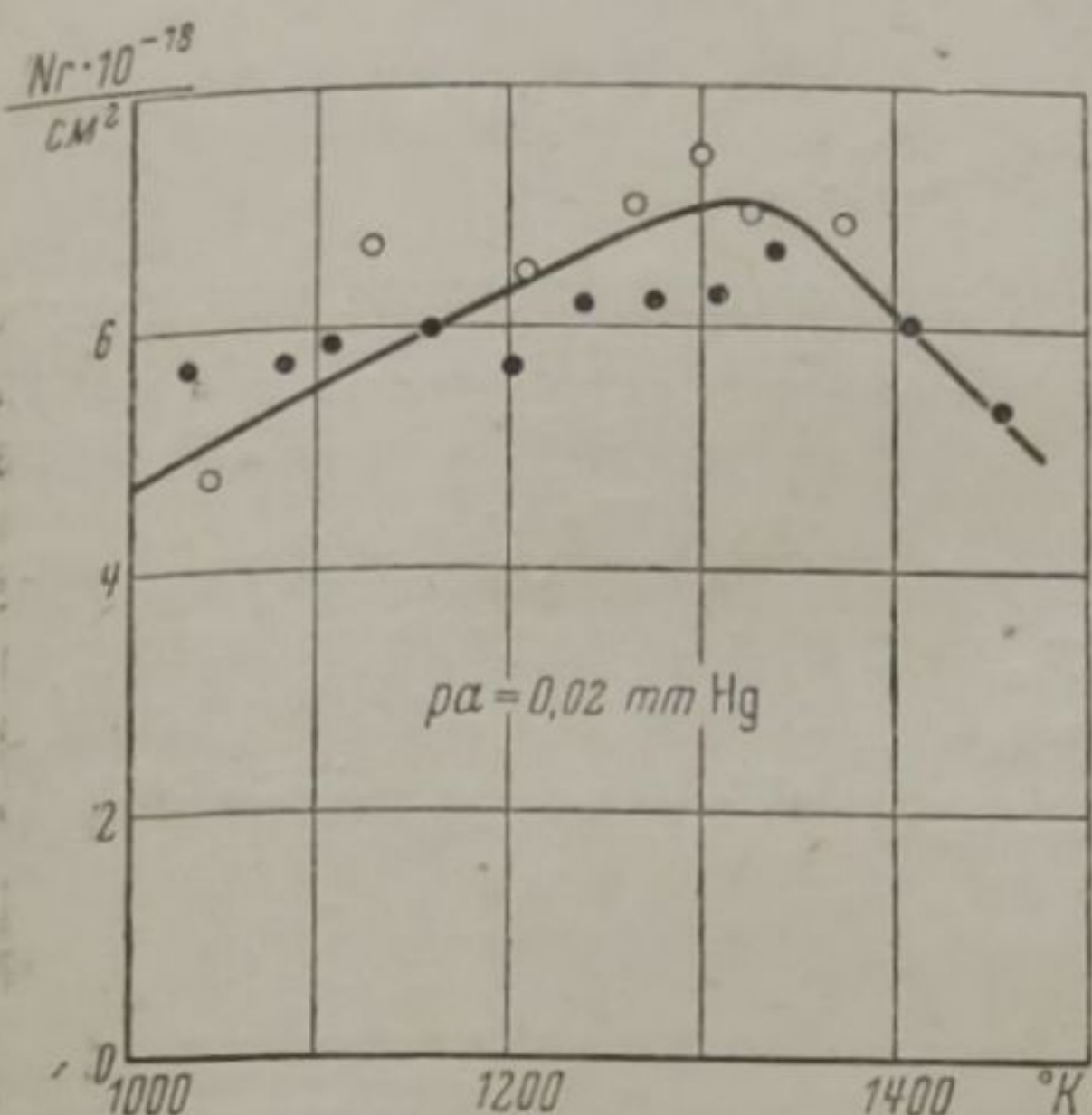


Рис. 3

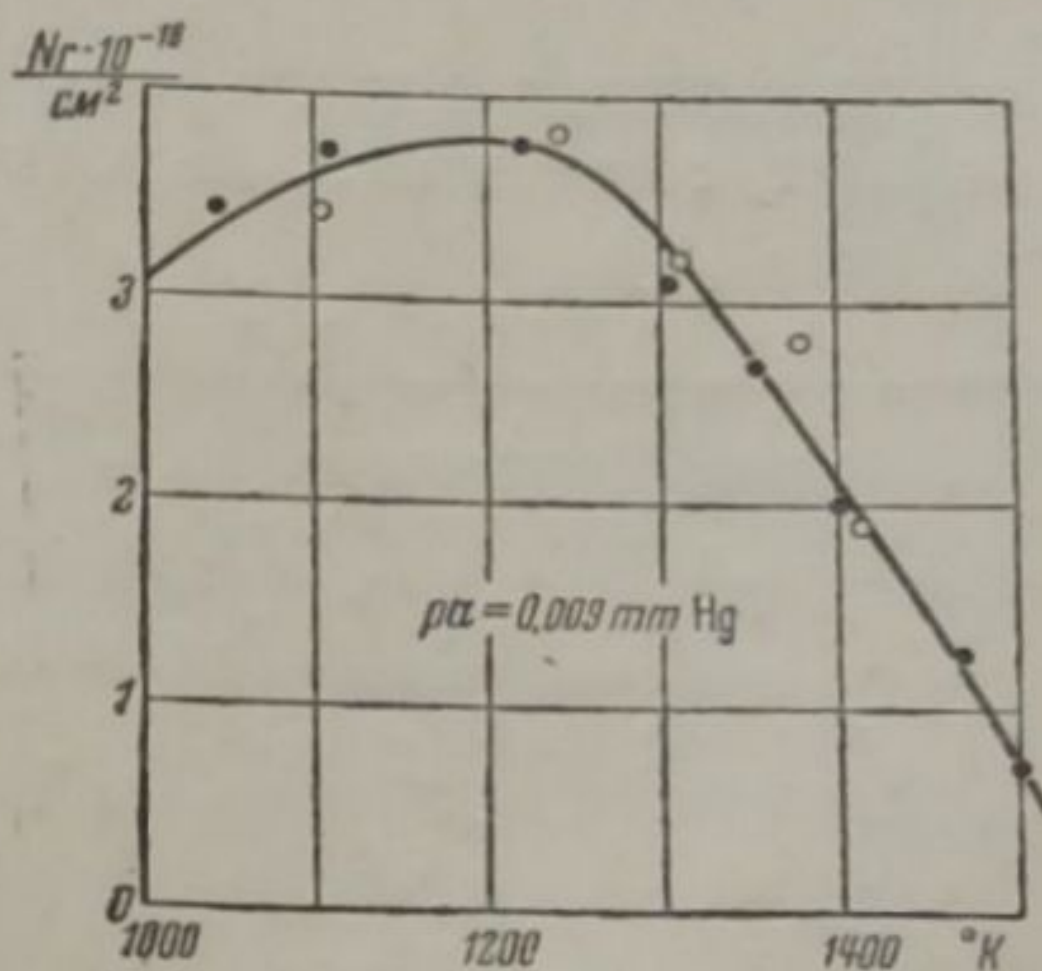


Рис. 4

об адсорбированный атом, легко показать<sup>†</sup>, что функция  $N_r(T)$  действительно, должна иметь максимум, местоположение которого на оси температур связано с теплотой адсорбции  $Q$  данного сорта атомов на изучаемом металле формулой:

$$\frac{E\mu}{v_0} = (Q - E) e^{-\frac{Q}{RT_m}}, \quad (2)$$

где  $T_m$  — температура, соответствующая максимуму на кривой  $N_r(T)$ ,  $E$  — теплота активации рекомбинации,  $\mu$  — число атомов, ударяющихся в 1 сек. об  $1 \text{ cm}^2$  поверхности,  $v_0 = 10^{13} \cdot N$ , где  $N$  — число адсорбционных мест на  $1 \text{ cm}^2$ .

Согласно этой схеме крутой спад правой части кривых  $N_r(T)$  должен быть связан с величиной теплоты адсорбции атома N на Ni.



Из уравнения (2) легко видеть, что при увеличении  $\mu$  максимум на кривой  $N_p(T)$  должен сдвигаться в сторону больших температур. Так, при увеличении  $\mu$  с 0,005 до 0,02 мм максимум с 1200°K должен передвигаться до 1290°K.

Как показывает табл. 1, в наших опытах при увеличении парциального давления атомов от 0,005 мм Hg до 0,02 мм Hg максимум, действительно, непрерывно сдвигается в сторону больших температур, и с  $1170 \pm 25^\circ$  доходит до  $1325 \pm 25^\circ$ , что в пределах точности эксперимента удовлетворительно совпадает с теоретически возможным сдвигом.

Далее, на основе уравнения (2) можно, зная  $E$  и  $T_m$ , непосредственно определить  $Q$  — теплоту адсорбции атома N на Ni.

Значение  $\mu$ , входящее в уравнение (2), пропорционально концентрации атомов в газе; эту концентрацию  $\alpha$  — мы определяем из формулы<sup>1)</sup>  $\alpha = K \cdot \Delta W$ , подставляя для  $\Delta W$  его значение при температуре, соответствующей максимуму. Такое определение концентрации атомов N в газе могло заключать в себе некоторую неточность, которая, впрочем, как показывает вид уравнения (2), не могла заметно повлиять на определение искомой величины  $Q$ .

Зная  $E$ ,  $\mu$ ,  $T_m$ , можно решить уравнение (2) относительно  $Q$ .

Уравнение это удобно решать графически, находя точку пересечения прямой

$$f(Q) = \frac{Q}{RT} + \varphi(p)$$

и кривой

$$F(Q) = \ln(Q - E).$$

Это позволяет определить  $Q$  с достаточной точностью, так как при наших значениях величин приходится работать на близкой к линейной части кривой  $\ln(Q - E)$ .

На рис. 5 приведено графическое решение уравнения (2) для крайних значений  $Q$ , которые, как

Таблица 2

№ опыта	Давление газа мм Hg	Концентрация атомов N, в %	Q ккал	$T_m$ °K
49	0,17	9,5	53	1250
51	0,28	7,4	55	1300
53	0,25	5,1	57	1230
54	0,20	8,4	53	1280
55	0,40	4,4	55	1370
65	0,25	5,7	54	1320
61	0,21	4,9	57	1240
63	0,12	4,8	53	1150

<sup>1)</sup> Теплота активации процесса рекомбинации атомов N на Ni всюду полагалась равной 2500 ккал.

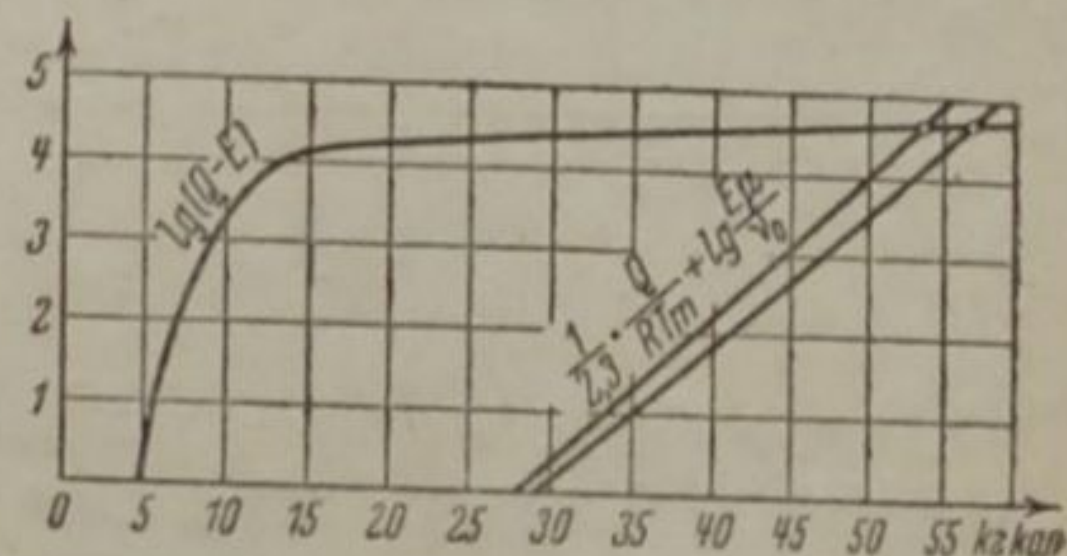


Рис. 5

показывает этот рисунок, колеблются от 53 000 до 59 000 ккал.

В табл. 2 приведены значения  $Q$ , найденные таким образом для серии опытов. Как видно из таблицы, среднее значение  $Q$  оказывается равным  $55\,000 \pm 2\,000$  ккал/мол.

<sup>1)</sup> Основанием для такого расчета концентрации атомов служила проведенная в нашей лаборатории студентом Я. Финкельштейном градуировка нашего метода определения концентрации атомов N по абсолютному методу Вредэ, давшая удовлетворительное совпадение результатов обоих методов для систем: N на Pt и N на Ni. Щель, вводимая в реакционное пространство и связанная с манометром Мак-Леода II, изображена на рис. 1.



Заметим еще, что величину  $Q$  можно определить и непосредственно из кривых  $N_r(T)$ , с помощью выражения для  $N_r$ , вытекающего из предположенной нами схемы гетерогенной рекомбинации атомов N<sup>4</sup>:

$$N_r = \frac{\mu^2 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}}{\mu + \nu_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}}$$

Рассматривая точки на двух ветвях кривых  $N_r(T)$ , соответствующих равным  $N_r$ , мы получаем соотношения вида:

$$\frac{\alpha + e^{-\frac{Q}{RT_1}}}{\alpha + e^{-\frac{Q}{RT_2}}} = e^{\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)},$$

где  $\alpha$  — выражение, зависящее лишь от  $\mu$ .

Найденные таким образом значения  $Q$  дали хорошее совпадение со значениями, определенными путем графического решения уравнения (2).

#### Выводы

1. Исследована рекомбинация атомов азота на различных металлах. На Cu, Fe, Ag — качественно установлена заметная рекомбинация при комнатной температуре. На Ni проведено количественное исследование температурного хода коэффициента рекомбинации.

2. Показано, что рекомбинация атомов N на Ni в интервале от 300°K до 1150—1250°K имеет положительный температурный коэффициент, соответствующий теплоте активации ~ 2500 кал. Выше 1200°K наблюдается резкое спадание числа рекомбинирующих на Ni атомов N.

3. Из полученных экспериментально кривых  $N_r(T)$  вычислена теплота адсорбции атомов N на Ni.

Она оказалась равной  $55\,000 \pm 2000$  кал/мол.

Ленинград  
Институт химической физики  
Лаборатория катализа

Поступило в редакцию  
4 июля 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Roginsky u. Schechter, Acta Physicochimica URSS, 6, 401, 1937; Журнал физич. химии, 9, 780, 1937.
2. Willey, J. Chem. Soc., London, 1927, 2188.
3. Roginsky u. Schechter, Acta Physicochimica, 1, 319, 1934.
4. Шехтер, Журнал физич. химии, Acta Physicochimica URSS (в печати).
5. Busch, Ann. d. Phys., 64, 401, 1922.



## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НИТРИДА ТИТАНА

## I. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛА

А. Х. Брегер

Структура нитрида титана была впервые рентгенографически установлена Ван-Аркелем<sup>1</sup>. Он нашел, что нитрид титана имеет кубическую решетку типа хлористого натрия с параметром решетки  $a = 4,32 \text{ \AA}$ . В 1925 г. Беккер и Эберт<sup>2</sup> опубликовали рентгеновское исследование ряда нитридов. По их данным, параметр решетки нитрида титана  $a = 4,40 \text{ \AA}$ . Эту же цифру можно найти во всех современных справочниках. В 1936 г. Гофманн и Шрадер<sup>3</sup>, исследуя карбиды титана, получили для сравнения рентгенограмму нитрида титана и нашли значение параметра решетки  $a = 4,225 \text{ \AA}$ . Таким образом расхождение между этими данными достигает  $0,175 \text{ \AA}$ , что составляет более 4% от величины параметра. В вышеперечисленных работах авторы не приводят способов получения данных химического анализа и определения удельного веса исследованных препаратов. Поэтому очень трудно найти причину такого большого расхождения, тем более, что препараты, полученные при различных условиях, могут отличаться по размерам элементарной ячейки и по плотности<sup>4</sup>. В связи с этим представляло интерес провести рентгеновское исследование структуры нитрида титана на монокристалле.

Монокристаллы нитрида титана были получены в лаборатории твердых соединений Физико-химического института им. Карпова. Кристаллы были выращены на медной подкладке из газовой фазы

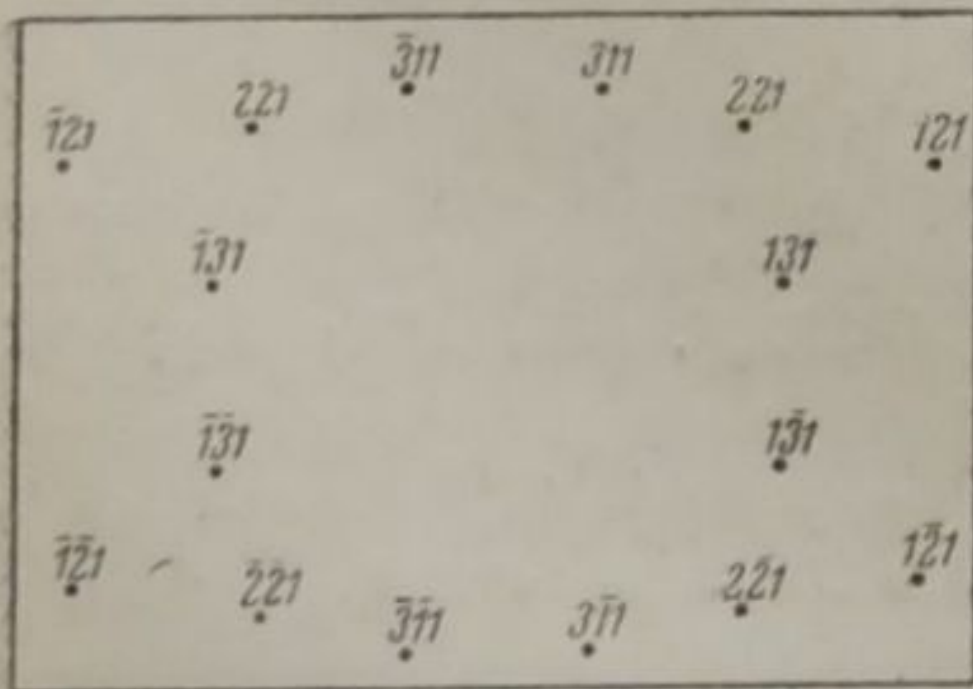


Рис. 1. Лауэграмма по направлению [100]

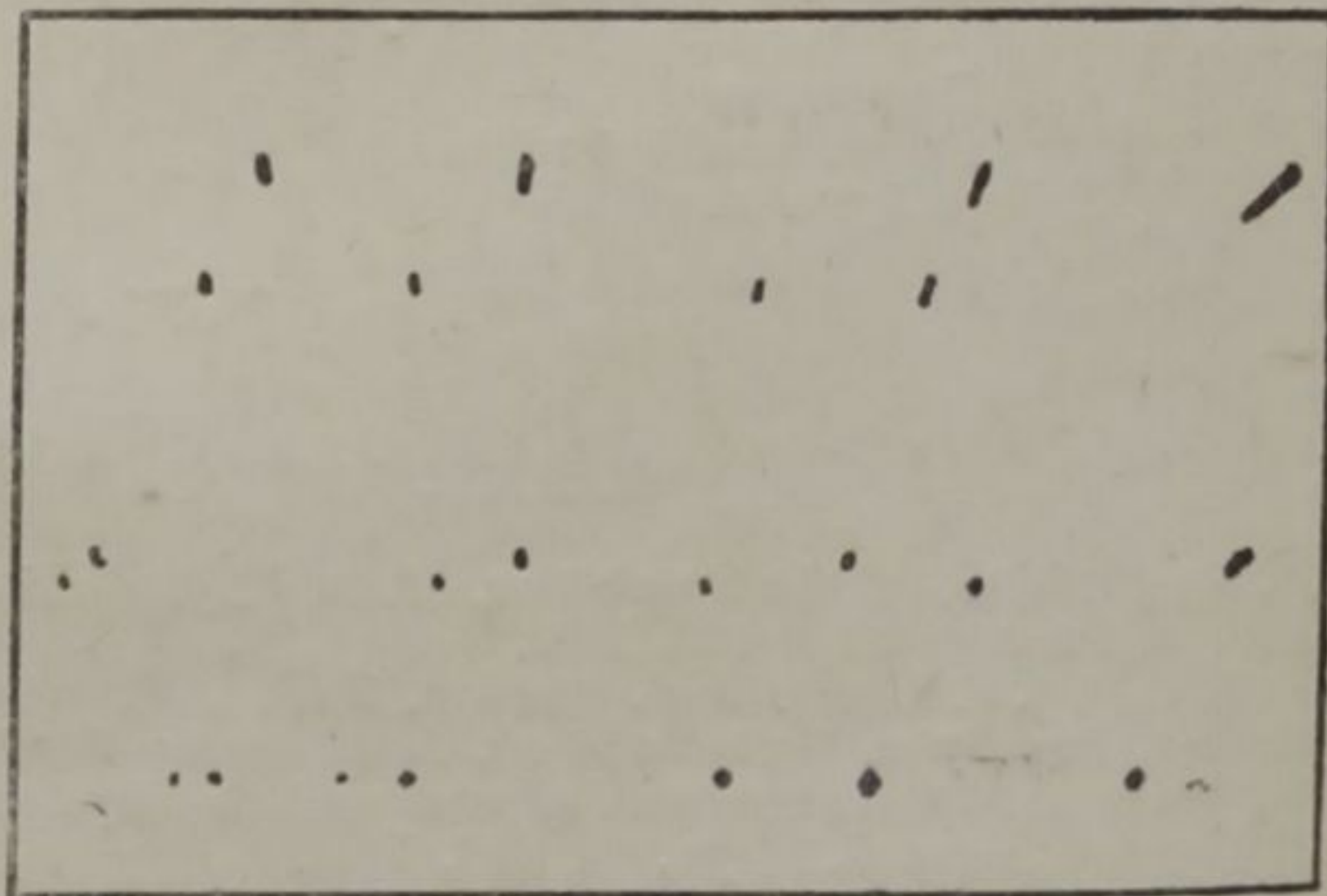


Рис. 2. Рентгенограмма вращения [001]

$\text{NH}_3 + \text{TiCl}_4$  при температуре  $800^\circ$ . Монокристаллы имеют форму правильного октаэдра, золотистого цвета с металлическим блеском. Твердость по шкале Мооса 8—9.

Исследование проводилось по методу Лауэ и по методу вращающегося кристалла. Две лауэграммы, снятые с вышеуказанного монокристалла по двум взаимно перпендикулярным ребрам куба



(направления [100] и [010]), имеют вид<sup>1</sup>, изображенный на рис. 1. Индицирование лауэграмм проводилось при помощи гномонической проекции. Вид этих лауэграмм показывает, что решетка кристалла нитрида титана обладает лауэвской симметрией  $O_h$ .

Таблица 1

Диаметр кассеты = 63,6 мм,  $e$  — расстояние данной слоевой линии от экваториальной линии,  $\mu$  — угол слоевой линии

Слоевая линия	$2e$	$\text{tg } \mu$	$\mu$	$\text{stn } \mu$	$a$
Первая — $\alpha$	25,0	0,393	21°27'	0,366	4,20
» — $\beta$	22,0	0,346	19°05'	0,327	4,23
Вторая — $\alpha$	68,2	1,072	46°00'	0,731	4,21
» — $\beta$	55,7	0,870	41°11'	0,659	4,20

Среднее арифметическое  $a = 4,21 \text{ \AA}$

Таблица 2

Индицирование нулевой слоевой линии

№	$L$ мм	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$hkl$	$a$ в $\text{\AA}$
1	43,8	19°44'	0,114	200 — $\beta$	4,10
2	48,7	21°56'	0,140	200 — $\alpha$	4,12
3	62,7	28°15'	0,224	220 — $\beta$	4,14
4	70,0	31°33'	0,274	220 — $\alpha$	4,17
5	105,8	47°41'	0,546	420 — $\beta$	4,19
6	122,3	55°05'	0,672	420 — $\alpha$	4,20
7	153,0	68°55'	0,870	440 — $\beta$	4,21

Таблица 3

Индицирование первой и второй слоевых линий

№	$L$ мм	$\vartheta$	$\sin^2 \vartheta$	$hkl$
Первая слоевая линия ( $\cos \mu_1 = 0,931$ )				
1	34,9	18°43'	0,103	111 — $\alpha$
2	82,4	37°42'	0,375	311 — $\alpha$
3	119,4	53°12'	0,650	331 — $\alpha$
4	165,3	71°26'	0,899	511 — $\alpha$
Вторая слоевая линия ( $\cos \mu_2 = 0,945$ )				
1	52,7	30°59'	0,265	202 — $\alpha$
2	81,9	39°25'	0,403	222 — $\alpha$
3	133,4	55°15'	0,676	402 — $\alpha$
4	168,0	63°48'	0,805	422 — $\alpha$

Нами были получены рентгенограммы вращения относительно осей [001] и [011].

На рис. 2 представлена рентгенограмма вращения относительно оси [001]. Данные промера этой рентгенограммы и расчет периода идентичности по расстоянию между слоевыми линиями приведены в табл. 1.

Расчет рентгенограммы вращения, снятой по оси [011], приводит к периоду идентичности по этому направлению  $a_{011} = 3,03 \text{ \AA}$ , что приблизительно равно

$$a_{001} \cdot \frac{\sqrt{2}}{2};$$

это соотношение указывает на наличие графцентрированной решетки.

Данные по индицированию рентгенограммы вращения относительно оси [001] приведены в табл. 2 и 3.

Мы не приводим здесь индицирования двух слоевых линий, соответствующих  $K_\beta$  — излучению меди, которое дало те же результаты. Поле индексов этой рентгенограммы вращения схематически изображено в табл. 4.

<sup>1</sup>) Лауэграммы были получены на запаянной электронной трубке с вольфрамовым анодом при 20 мА и 40 кВ. Экспозиция 15 мин. Рентгенограммы вращения были получены на разборной электронной трубке с медным анодом при 10 мА и 30 кВ. Экспозиция 1,5 часа. Исследование проводилось в камере системы Мюллера на пленке «Ильфлекс».



Погасание всех смешанных индексов подтверждает правильность выбора гранецентрированной решетки. Характерные пространственные группы<sup>5</sup>:  $O^3$ ,  $O_h^5$ ,  $T_d^2$ .

В последней колонке табл. 2 приведены значения параметра решетки, вычисленные для данных отражений по уравнению Брэгга.

Из рефлексов первой и второй слоевых линий мы не вычисляли значений параметра решетки, так как величина пятен на

этих линиях не позволяет промерить их с большей точностью, чем расстояние между слоевыми линиями, тогда как для пятен экваториальной линии это удается сделать.

Для определения более точного значения параметра решетки мы пользовались методом Кеттманна<sup>6</sup>. Экстраполяционная кривая изображена на рис. 3. Экстраполяция до  $\vartheta = 90^\circ$  приводит к значению  $a = 4,22 \text{ \AA}$ . Эта величина весьма близка (расхождение меньше ошибки определения) к значению  $a$ , полученному Гофманом и Шрадером. Кроме того, проводимое нами в настоящее время исследование различных поликристаллических образцов нитрида титана в фокусирующих камерах показывает, что параметр решетки этого вещества колеблется (в зависимости от различных условий) от 4,230 до 4,240  $\text{ \AA}$ , что также подтверждает правильность найденной нами величины параметра для монокристалла.

Для определения числа атомов в элементарной ячейке мы пикнометрически определили плотность монокристаллов нитрида титана<sup>1</sup>):  $d_{\text{TiN}} = 4,73 \text{ г/см}^3$ . Отсюда, число молекул TiN в элементарной ячейке равно 3,5. Округлив число молекул до четырех, мы получаем плотность нитрида титана:  $d_{\text{выч}} = 5,43 \text{ г/см}^3$ . Такое большое отклонение экспериментальной плотности от рентгенографической объясняется, главным образом, наличием микропор в кристаллах нитрида титана<sup>2</sup>).

Кроме того, для пространственных групп  $O_h^5$ ,  $O^3$  и  $T_d^2$  в решетке отсутствуют трехкратные положения, и положением наименьшей кратности является четырехкратное, что служит убедительным аргументом за округление числа молекул TiN в элементарной ячейке до четырех. Координаты атомов:

$$\text{Ti} : (0,0,0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$$

$$\text{N} : (\frac{1}{2}, 0,0); (0,0, \frac{1}{2}); (0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}).$$

<sup>1</sup>) Неопубликованные данные Б. А. Петрова по определению удельного веса поликристаллических образцов нитрида титана следующие: для препарата, полученного при  $800^\circ$   $d = 4,8$ ; для препарата рекристаллизованного при  $1200^\circ$  —  $d = 5,02$ .

<sup>2</sup>) Некоторые предварительные данные показывают, что это расхождение может быть вызвано также и наличием в решетке нитрида титана пустых мест, не заполненных атомами титана. Для решения этого вопроса нами сейчас ведется дальнейшее исследование в этом направлении. Обсуждение этих вопросов в связи с измерением интенсивностей и химическим составом мы дадим в другой работе.

Таблица 4

Поле индексов рентгенограммы вращения нитрида титана

$hk2$	202	222	402	422
$hk1$	111		311	331
$hk0$	200	220		420 440

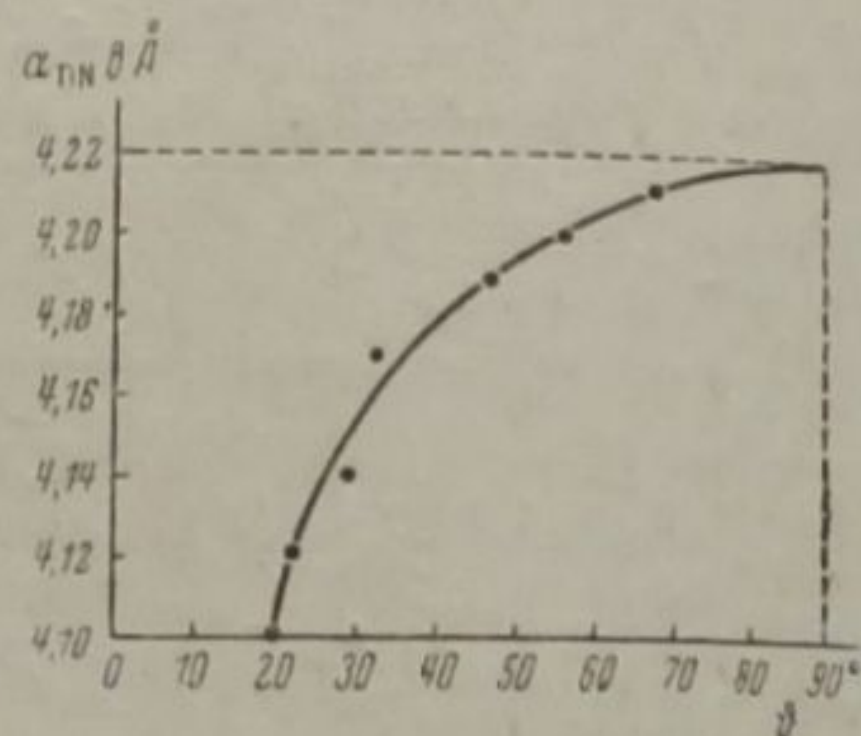


Рис. 3



Оценка интенсивностей пятен на рентгенограмме вращения была сделана визуально по способу Бернала. Расчет интенсивностей был сделан по формуле:

$$I \sim L k p' F^2,$$

где  $L$  — фактор Лорентца;  $L = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin 2\vartheta}$ ,  $p'$  — фактор повторяемости для рентгенограмм вращения,  $F$  — структурный фактор<sup>7</sup> (с учетом изменения атомного фактора в зависимости от  $\vartheta$ ),  $k$  — кинематический фактор;  $k \sim \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \mu}{\sin 2\vartheta}\right)^2}}$ .

В табл. 5 приведены вычисленные и наблюдаемые интенсивности.

Таблица 5

$hkl$	$I_{\text{выч.}}$	$I_{\text{набл.}}$
200	250	40
220	100	100
420	100	100
111	150	100
311	64	50
331	23	25
511	52	55
202	114	40
222	63	75
402	50	60
422	148	150

Плохое совпадение рассчитанной интенсивности с экспериментальной для отражений от плоскостей (200) и (202) вызвано влиянием адсорбционного фактора, который мы не учитывали и который особенно сильно сказывается при малых углах  $\vartheta$ . Для остальных отражений совпадение вполне удовлетворительное.

В заключение автор выражает благодарность Г. С. Жданову, давшему ряд руководящих указаний в процессе этой работы.

#### Выводы

1. Структура нитрида титана, исследованная рядом авторов на поликристаллических образцах, подтверждена исследованием на монокристалле.

2. Найден параметр решетки нитрида титана,  $a = 4,22 \text{ \AA}$ , значительно отличающийся от данных ван-Аркеля ( $4,32 \text{ \AA}$ ) и Беккера и Эберта ( $4,40 \text{ \AA}$ ) и близкий к данным Шрадера и Гофмана ( $4,225 \text{ \AA}$ ) и к данным, полученным автором на поликристаллических образцах в фокусирующей камере.

3. Обнаружено значительное расхождение рентгенографической и пикнометрической плотности нитрида титана и указаны возможные причины этого расхождения.

Москва

Физико-химический институт им. Карпова  
Рентгеновская лаборатория  
Лаборатория сверхтвердых и комплексных соединений

Поступило в редакцию  
5 июня 1938 г.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. van-Arkel, Physika, 4, 286, 1924.
2. K. Becker u. F. Ebert, Z. Physik, 31, 268, 1925.
3. W. Hofmann u. A. Schrader, Arch. Eisenhüttenw., 10, 65, 1936.
4. Б. Ф. Ормонт, Успехи физич. наук, 16, 8, стр. 1010 и след., 1936.
5. По Int. Tab. zur Bestimm. von Kristallstr., 1, 404.
6. G. Kettmann, Z. Physik, 53, 198, 1929.
7. Int. Tab. zur Bestimm. von Kristallstr., B. II, S. 571.

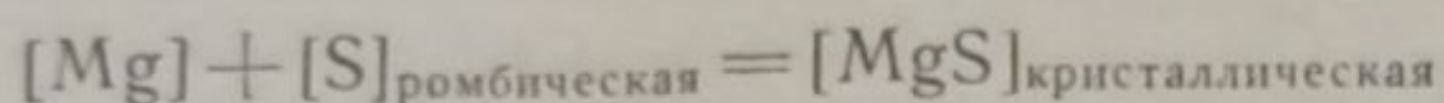


## ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДА МАГНИЯ

А. Ф. Капустинский и И. А. Коршунов

Магний принадлежит к металлам, для которых теплоты образования сульфидов и сродство к сере достигают значительной величины. Отсюда — высокая термическая устойчивость подобных соединений и малая упругость пара серы над ними даже при весьма высокой температуре.

Единственное определение теплоты образования сернистого магния произведено Сабатье<sup>1</sup> в 1881 г., исходя из теплового эффекта процесса растворения сульфида в соляной кислоте  $\Delta H = -38000$ , отсюда для реакции:



$$\Delta H = -79550 \text{ кал.}$$

Так как косвенное определение в большинстве случаев связано с опасностью значительных ошибок, то нам казалось желательным поставить прямое определение теплоты взаимодействия магния с ромбической серой.

## Методика проведения измерений

Для нахождения теплоты реакции магния и серы мы прибегли к калориметрической установке, описанной раньше<sup>2</sup>. В устройство установки были внесены незначительные изменения, связанные с увеличением температуры, при которой производились опыты до  $25^\circ$ . Кроме того, в отличие от прежних опытов, бомба наполнялась не азотом, а чистым и сухим водородом. Для зажигания смесей магния и серы использовалась железная проволока, накаливаемая электрическим током. Как показали исследования продуктов реакции из бомбы (газовой и твердой фазы), образование сернистого железа и сероводорода не имело места, очевидно, вследствие значительного преобладания сродства магния к сере по сравнению со сродством железа и водорода. Калибрация калориметра производилась по электрическому методу, при этом водяное число (воды было взято 602 г) оказалось равным  $670 \pm 0,85$  кал/град (+0,13%).

Анализируя отдельные величины возможных погрешностей, мы пришли к выводу, что наибольшая ошибка, определяющая точность всей работы, обязана трудности прецизионной оценки энергии, вводимой в калориметр при зажигании смеси. Поэтому на уточнение величины этой поправки нами было обращено особенное внимание. Изменяя длину и поперечное сечение железной проволоки, мы добились строгого совпадения в оценке количества джоулевого тепла, находимого из формулы  $q = 0,2389 I.E.t.$  и из измерения подъема температуры. Для этого зажигающая проволока зарывалась в смесь уже готового сульфида и избытка металла и нагревалась переменным током. В соответствии с этим амперметр, служивший для определения силы тока  $I$ , был проградуирован на калории, и тогда измерение времени накаливания  $t$  имело второстепенное значение, поскольку оно и напряжение  $E$  были одинаковыми во всех случаях.

Кроме того, повторив измерения Цеумера и Рота<sup>3</sup> по сульфиду железа и приняв во внимание полученную ими величину теплового эффекта образования сернистого железа, мы дополнительно убедились, что величина поправки на зажигание определяется достаточно верно.

Определение образовавшегося сульфида велось путем вытеснения сероводорода разведенной соляной кислотой и поглощением его аммиачным раствором перекиси водорода с последующим осаждением серы хлористым барием. Как показали произведенные анализы, сера целиком переходит в сульфид, отклонения от 100% могут быть отнесены за счет неточности химического анализа.

Мы не приводим описания методики проведения опытов, так как она описана нами в вышеупомянутых работах.

## Результаты измерений

Необходимый для опытов порошок металлического магния (Кальбаум) был испытан качественно на примеси и оказался достаточно



чистым. Серный цвет приготавливался из черенковой серы, подвергнутой перегонке и перекристаллизации из сероуглерода.

Результаты отдельных опытов сведены в табл. 1.

Таким образом теплота образования кристаллического сернистого магния из элементов при  $25^{\circ}\text{C}$  ( $298^{\circ},1\text{K}$ ) как среднее из приведенной таблицы, составляет

$$\Delta H_{298} = -84\,390 \pm 270 \text{ кал/моль } (\pm 0,33\%).$$

Отсутствие достаточных данных по энтропии и теплоемкости сернистого магния заставляет нас прибегнуть к методу Келли<sup>4</sup> для расчета свободной энергии реакции. Разность в абсолютном значении энтропий  $\text{MnS}$  и  $\text{MnO}$  равна 4,3, между  $\text{CaS}$  и  $\text{CaO}$  — 4,0, между

Таблица 1

№ опытов	Константа Ньютона за $1/2$ мин.	Подъем температуры с учетом поправки на радиацию	Водяное число калориметра	Всего выдѣлилось тепла в калориметре кал	Поправка на теплоту зажигания кал
1	0,000199	0,6255	670,1	419,15	9,81
2	0,000227	0,7002	664,5	465,27	23,96
3	0,000198	0,7027	667,1	468,77	22,50
4	0,000215	0,6319	668,2	422,24	8,34
5	0,000195	0,1297	667,0	420,00	11,84
6	0,000200	0,6273	664,8	417,03	18,07

№ опытов	Теплота образования сульфида магния кал	Взято в мМ		% перехода серы ромб. в сульфидную серу	Теплота образования моля сернистого магния кал
		серы	магния		
1	409,34	4,8409	9,6504	99,98	84559
2	441,32	5,2494	18,6184	99,98	84119
3	443,27	5,2713	18,5032	100,05	84359
4	413,90	4,9064	13,8599	100,10	84425
5	408,16	4,8346	14,0233	100,00	84203
6	398,16	4,7286	15,1891	100,21	

$\text{ZnS}$  и  $\text{ZnO}$ —3,4: среднее—3,9. Энтропия  $\text{MgO}$   $S^{\circ}_{298} = 6,4$ , следовательно энтропия  $\text{MgS}$ ,  $S^{\circ}_{298} = 10,3$ . Для магния  $S^{\circ}_{298} = 7,8$  и для серы  $S^{\circ}_{298} = 7,8$ ; тогда  $\Delta S^{\circ}_{298} = -5,14$ , откуда  $\Delta F^{\circ}_{298} = -82\,855 \text{ кал}$ .

Примем так же, как для реакции образования сульфида кальция,

$$\Delta C_p = 1,31 - 5,77 \cdot 10^{-3} T.$$

Это дает возможность найти приближенную зависимость  $\Delta H$  и  $\Delta F^{\circ}$  от температуры:

$$\Delta H = -84524 + 1,31 T - 2,88 \cdot 10^{-3} T^2, \quad (1)$$

$$\Delta F^{\circ} = -84524 - 3,02 T \lg T + 2,88 \cdot 10^{-3} T^2 + 12,18 T. \quad (2)$$

### Выводы

1. Измерена прямым путем теплота образования сульфида магния при  $25^{\circ}\text{C}$   $\Delta H_{298} = -84\,390 \pm 270 \text{ кал}$ .

2. Дана приближенная зависимость теплоты образования и свободной энергии реакции от температуры по формулам (1) и (2).

Горький

Государственный университет  
Лаборатория физической химии

Поступило в редакцию  
2 июля 1938 г.

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Sabatier, Ann. chim. phys., (5) 22, 1881.
2. Капустинский и Коршунов, Журнал физич. химии, 11, 211, 221, 1938.
3. Zeumer u. Roth, Z. physik. Chem., A 173, 365, 1935.
4. Kelley, The thermodynamic properties of sulphur and its inorganic compounds. USA, Bureau of mines, 1937.



## ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДА МАРГАНЦА

А. Ф. Капустинский и И. А. Коршунов

Первые определения теплоты образования сернистого марганца, произведенные Бертло и Томсеном<sup>1</sup>, относились к осажденному из раствора сульфиду телесного цвета, т. е. к модификации, неустойчивой при комнатной температуре. Кроме того, осаждение из раствора почти всегда связано с получением содержащей воду смеси аморфных и кристаллических частиц. Казалось бы, что прямое определение теплоты взаимодействия марганца и серы должно привести к более правильным результатам. В 1914 г. Вологдин и Пенкевич<sup>2</sup> предприняли подобное измерение и нашли  $\Delta H = -62\,900$  кал. Однако, как отмечают Келли<sup>3</sup>, Мейер<sup>4</sup> и Сано<sup>5</sup>, правильная величина  $\Delta H$  для реакций образования сульфида марганца, повидимому, лежит ближе к данным Бертло и Томсена, чем к данным Вологодина и Пенкевича.

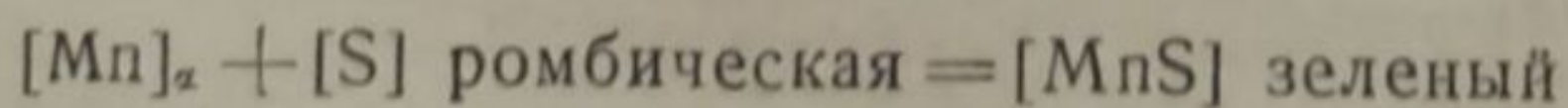
Это обстоятельство побудило нас предпринять определение теплового эффекта реакции марганца и серы прямым путем в микробомбе Бертло по методике, описанной ранее<sup>6</sup>. Реакция велась в атмосфере водорода, являющейся нейтральной в данных условиях по отношению к марганцу. В этом мы имели существенное отличие от метода Вологодина и Пенкевича, наполнявших бомбу азотом, что приводило к образованию нитрида марганца.

Для производства опытов мы брали металлический марганец с содержанием Mn — 96,53%, Fe — 2,21%, Si — 0,33%, C — 0,06%. Качественное испытание показало отсутствие S, Al, Mg. Анализ газовой фазы из бомбы, после завершения реакции, показал, что во всех опытах имело место образование незначительного количества сероводорода. На теплоту его образования вносилась соответствующая поправка. Что касается возможности реакции серы с имеющимся в реакционной смеси железом, то образование сульфида железа происходит в таком незначительном количестве, что не может оказывать какого-либо влияния на конечный результат. После реакции железо и избыток марганца выплавлялись из сульфида и собирались в виде королька. Количественные определения показали, что все железо зажигающей проволоки и марганца находится в этом корольке без сколько-нибудь заметной примеси сульфида.

Водяное число калориметра определялось по электрическому методу и было принято равным  $670 \pm 0,85$  кал/град ( $\pm 0,13\%$ ). В качестве калориметрической жидкости служили 602 г воды.

Результаты измерений сведены в табл. 1.

Таким образом при 25°C для реакции:



$$\Delta H_{298} = -48\,750 \pm 520 (\pm 1,1\%).$$

Эта цифра относится к теплоте образования стабильной при 25°C зеленой модификации сульфида марганца.

Для теплоты образования сульфида телесного цвета Томсен по-



Таблица 1

№ опы- тов	Константа Ньютона 31 1/2 мин.	Подъем темпера- туры с по- правкой на радиацию	Водяное число калори- метра	Всего выделилось тепла кал	Взято миллимолей	
					серы	марганца
1	0,000208	0,6681	671,0	446,95	9,3825	21,0086
2	0,000243	0,6972	671,1	457,82	9,6194	19,7305
3	0,000191	0,6705	664,3	445,41	9,1018	21,8605
4	0,000218	0,7070	672,1	475,17	9,7194	20,9440
5	0,000209	0,6902	672,3	464,02	9,4321	23,2414
6	0,000200	0,6645	663,8	441,10	8,7338	27,8444
7	0,000187	0,7418	664,9	493,22	9,9373	30,5551

№ опытов	Образовалось миллимолей сероводорода	Могло образоваться миллимолей сульфида марганца	Теплота образования сероводорода кал	Поправка на теплоту зажигания кал	Теплота образования сульфида марганца	% перехода ромбической серы в сульфидную	Теплота образования моля сульфида марганца кал
1	0,0270	9,3555	0,13	11,45	435,37	96,35	48299
2	0,0455	9,5739	0,22	11,94	455,66	97,03	49051
3	0,0305	9,0713	0,15	15,15	430,11	97,15	48805
4	0,0420	9,6774	0,20	13,14	461,83	98,00	48696
5	0,0225	9,4096	0,11	14,39	449,52	99,05	48232
6	0,0432	9,6906	0,21	23,48	417,41	97,50	49262
7	0,0210	9,9163	0,10	13,20	479,22	98,97	48904
Среднее . . . . .					48 750 ± 520 кал		

лучил —44 390 кал, Бергло —45 600 кал<sup>1</sup>. Келли<sup>3</sup> из значения константы равновесия реакции<sup>7</sup>  $[MnS] + 2(HCl) \rightleftharpoons [MnCl_2] + (H_2S)$  рассчитал теплоту образования сульфида равной —43 830 кал и —44 440 кал. Нужно заметить, что расчет  $\Delta H_{298}$  в стандартных условиях из данных равновесия опирается на исследования, заключающие в себе большие экспериментальные трудности, часто приводящие к значительным ошибкам. Поэтому, следует считать цифры, приводимые Келли, ориентировочными. В настоящее время одним из нас, совместно с Веселовским, производится изучение кривой теплоемкости сернистого марганца до высоких температур. Очевидно, в этой части по окончании этого исследования можно будет внести дополнительные коррективы в расчеты Келли.

Из произведения растворимости<sup>8</sup> для зеленой модификации  $\Delta H_{298} = -56 500$ , для модификации телесного цвета  $\Delta H_{298} = -49 300$ . Расчет<sup>4</sup> из растворимости сернистого марганца в воде<sup>9</sup> приводит к  $\Delta H_{298} = -45 890$ .

#### Выводы

Определена теплота образования зеленой модификации сернистого марганца прямым путем при 25°C;  $\Delta H_{298} = -48 750 \pm 520$  кал/моль.

Горький  
Государственный университет  
Лаборатория физической химии

Поступило в редакцию  
4 июля 1938 г.



## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab., 1927—1935.
  2. Wologdine et Penkiewitsch, C. R., **158**, 498, 1914.
  3. Kelley, The thermodynamic properties of sulphur and its inorganic compounds, USA., Bureau of mines, 1937.
  4. Maier, Manganese Uts occurrence milling and metallurgy USA, Bureau of mines, Inf cir. 6769, Part II, 1934.
  5. Sano по Chem. Abstr., 2829, 1936.
  6. Капустинский и Коршунов, Журнал физич. химии, **11**, 211, 1938.
  7. Jellinek u. Podjaski, Z. anorg. Chem., **171**, 261, 1926; Britzke, Kapustinsky u. Weselowsky, Z. anorg. Chem., **213**, 65, 1933.
  8. Kolthoff, J. phys. Chem., **35**, 2711, 1931.
  9. Weigel, Z. anorg. Chem., **58**, 293, 1907.
-



## АКТИВНОСТЬ МОЧЕВИНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. И. Красильщиков и С. С. Трайнина

Целый ряд авторов указывает, что растворы мочевины в воде весьма близки к идеальным. Льюис и Берроу<sup>1</sup> принимают, что активность мочевины в водных растворах равна ее молярной доле. Круммахер<sup>2</sup> указывает, что теплота растворения мочевины практически не зависит от разведения. Близость к идеальным растворам на основании рассмотрения кривой растворимости мочевины в воде подтверждают также Миллер и Диттмар<sup>3</sup>. Шнидман и Сунье<sup>4</sup>, обзвывая данные Пермана и Ловетта<sup>5</sup> по упругости паров, утверждают, что растворы мочевины тем ближе следуют закону Рауля, чем концентрированнее раствор, причем для весьма концентрированных растворов совпадение с законом Рауля является почти полным.

Водным растворам мочевины был посвящен целый ряд исследований. Растворимость мочевины в воде исследовали в последнее время Пинк и Келли<sup>6</sup>, Шнидман и Сунье<sup>4</sup>, Миллер и Диттмар<sup>3</sup> и др.

Упругости паров над водными растворами мочевины изучали динамическим методом при различных температурах Перман и Прайс<sup>7</sup> и позднее статическим методом Перман и Ловетт<sup>5</sup>; в этой же работе изучены плотности и теплоты разбавления водных растворов.

Теплоемкости мочевины в водных растворах изучены Уайтом<sup>8</sup>, Френцель, Буриан и Гааз<sup>9</sup> и другими и в последнее время Гуккер и Айресом<sup>10</sup>. Плотности и молярные объемы растворов мочевины изучали Скарре, Демиденко и Бродский<sup>11</sup> и др.<sup>1)</sup>

В настоящей работе мы поставили своей целью определить активности мочевины в водных растворах при различных температурах и концентрациях. При этом за основу были приняты полученные нами экспериментальные данные, а также литературные данные по упругости паров водных растворов мочевины.

Нами были использованы данные Пермана и Ловетта<sup>5</sup> для температур 40,2; 49,99; 60,28 и 70,39°, полученные статическим методом; кроме того, мы использовали данные по упругости паров Пермана и Прайса<sup>7</sup>, определенные динамическим способом для 90°.

Активность растворителя для различных концентраций нами вычислялась по упругости паров водных растворов по обычному уравнению

$$a_1 = \frac{p_1}{p_0},$$

где  $a_1$  — активность растворителя,  $p_1$  — упругость пара над раствором данной концентрации и  $p_0$  — упругость пара над чистым растворителем при той же температуре. Полученные данные были нами пересчитаны для округленных значений температур и концентраций. Таким образом нами были получены значения активности воды в растворах мочевины для температур 40, 50, 60, 70 и 90° при различных молярных долях растворителя.

Далее мы поставили перед собой задачу найти активности воды в растворах мочевины для более низких температур до 25°. Для этого мы воспользовались значениями  $a_1$  при температуре 40° и зна-



чениями теплот разбавления при той же температуре по данным цитированных авторов<sup>5</sup>. Теплоту разбавления мы приняли постоянной в интервале от 40 до 25°, так как активности компонентов и теплоты разбавления в водных растворах мочевины весьма мало меняются с температурой.

Пересчет велся по формуле

$$\lg \frac{a_1''}{a_1'} = \frac{\bar{L}}{4,575} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где  $a_1'$  и  $a_1''$  — соответственно активности растворителя при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ,  $\bar{L}$  — парциальная молярная теплота разбавления для воды в калориях, вычисленная нами для соответствующих концентраций, по данным указанной выше работы<sup>5</sup>.

Дальнейшей нашей задачей был пересчет полученных данных для активности растворителя на активность растворенного вещества  $a_2$ . Для этой цели мы воспользовались обычным уравнением<sup>12</sup>

$$\lg \frac{a_2}{N_2} = - \int_0^{N_1} \frac{N_1}{N_2} d \lg \frac{a_1}{N_1},$$

где  $N_1$  и  $N_2$  — соответственно молярные доли обоих компонентов.

Интегрирование велось графическим путем, описанным у Льюиса и Рендала<sup>12</sup>. При этом на оси абсцисс откладывалось значение

$\lg \frac{a_1}{N_1}$  и на оси ординат — соответствующие отношения  $\frac{N_1}{N_2}$ ; пло-

щадь под кривой давала значения  $\lg \frac{a_2}{N_2}$ . Так как имевшихся в

нашем распоряжении данных было недостаточно для экстраполяции в область бесконечных разведений, необходимых для окончательного подсчета площади, нами был использован иной метод расчета.

В соответствии с ранее упомянутыми заключениями ряда авторов<sup>1-4</sup> мы условно приняли активность мочевины в насыщенных растворах равной ее молярной доле. Данные по растворимости мочевины для температур от 25 до 70° взяты по работе Шнидмана и Сунье<sup>4</sup> и для температуры 90° — у Миллера и Диттмара<sup>3</sup>. Таким образом для насыщенных растворов при всех температурах мы принимаем  $\frac{a_2}{N_2} = 1$ .

Величину  $\frac{a_2}{N_2}$  для других концентраций мы находим графиче-

ским способом, описанным выше.

Так как насыщенный раствор находится в равновесии с твердым веществом, то очевидно, что при нашем методе расчета для величины  $a_2$  стандартным состоянием является твердая мочевина. Для какого-либо иного стандартного состояния значения  $a_2$  должны быть умножены на некоторую постоянную величину.

Путь, по которому мы шли, дал возможность произвести вычисления с большой степенью точности без недостаточно надежных экстраполяций.

Значения величин  $\frac{a_1}{N_1}$ , а также  $\frac{a_2}{N_2}$  для различных температур и концентраций приведены нами в табл. 1 и 2. Как видно из приведенного материала, величины  $\frac{a_1}{N_1}$  весьма мало изменяются с температурой в пределах той или иной концентрации.



Таблица 1  
Значения  $\frac{a_1}{N_1}$

$N_1$	Температура в °C						
	25	30	40	50	60	70	90
0,6	1,087	1,082	1,073	1,047	1,033	1,039	1,043
0,65	1,076	1,073	1,065	1,043	1,031	1,036	1,040
0,7	1,064	1,061	1,054	1,034	1,025	1,030	1,036
0,75	1,056	1,053	1,048	1,031	1,024	1,024	1,020
0,8	1,043	1,041	1,036	1,025	1,023	1,025	1,025
0,85	1,035	1,033	1,031	1,020	1,019	1,016	1,016
0,9	1,024	1,024	1,022	1,014	1,013	1,013	1,013
0,95	1,020	1,020	1,019	1,011	1,011	1,008	1,004

Отношение  $\frac{a_1}{N_1}$  также весьма мало изменяется с концентраций при постоянных температурах. Отношение  $\frac{a_2}{N_2}$  увеличивается при переходе от насыщенных растворов к растворам, сравнительно разбавленным ( $V_2 = 0,05$ ), примерно на 25%.

Представляло, однако, интерес для какой-либо температуры определить активность мочевины, отнесенную к бесконечно разбавленному раствору, в качестве стандартного состояния. Для этой

Таблица 2

Температура в °C													
25		30		40		50		60		70		90	
$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,538	1,000
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,491	1,000	0,5	1,002
—	—	—	—	—	—	—	—	0,434	1,000	0,45	1,005	0,45	1,009
—	—	—	—	—	—	0,381	1,000	0,40	1,003	0,4	1,009	0,4	1,011
—	—	—	—	0,332	1,000	0,35	1,011	0,35	1,005	0,35	1,018	0,35	1,019
0,265	1,000	0,286	1,000	0,3	1,011	0,30	1,032	0,30	1,010	0,3	1,025	0,3	1,026
0,25	1,013	0,25	1,015	0,25	1,038	0,25	1,042	0,25	1,015	0,25	1,035	0,25	1,042
0,20	1,048	0,20	1,068	0,20	1,069	0,20	1,053	0,20	1,025	0,20	1,048	0,20	1,063
0,15	1,094	0,15	1,114	0,15	1,101	0,15	1,080	0,15	1,042	0,15	1,071	0,15	1,092
0,10	1,157	0,10	1,169	0,10	1,149	0,10	1,128	0,10	1,082	0,10	1,098	0,10	1,125
0,05	1,224	0,05	1,240	0,05	1,188	0,05	1,188	0,05	1,168	0,05	1,175	0,05	1,279

цели нами было предпринято определение точек замерзания в разбавленных растворах мочевины. Так как теплоты разведения и температурная зависимость активности мочевины в разбавленных растворах незначительны, то полученные данные были нами непосредственно использованы для вычисления активности при 25°.

Для опытов была взята мочевина, полученная синтетическим путем из аммиака и углекислоты, дважды перекристаллизованная из воды. При перекристаллизациях температура держалась ниже 60°, во избежание частичного перехода в цианат аммония. Полученный в виде мелких иголок продукт был тщательно высушен сначала в сушильном шкафу и затем в эксикаторе. Определения температур замерзания производились в обычном приборе Бекмана.



В табл. 3 приведены полученные нами данные. Как видим из приведенного материала, величина  $\lambda$  при переходе к более разбавленным растворам постепенно увеличивается. При этом теоретическое значение  $\lambda = 1,858$  лежит примерно при  $m = 0,52$ .

Таблица 3<sup>1)</sup>

№ по пор.	$m$	$N_2$	$\Delta$	$\lambda$	$j$	$\frac{j}{m}$
1	0,1677	0,00301	0,321	1,91	-0,03020	-0,1801
2	0,3462	0,00602	0,653	1,88	-0,01517	-0,0438
3	0,6924	0,01230	1,274	1,84	0,00970	0,0140
4	1,2549	0,02210	2,245	1,79	0,03715	0,0296
5	1,7325	0,03020	3,049	1,76	0,05281	0,0305
6	2,2762	0,03940	3,890	1,71	0,08020	0,0352
7	2,5572	0,04400	4,336	1,70	0,08741	0,0342

Оставляя в стороне данные, относящиеся к наиболее разбавленным растворам, мы предполагаем, что величина  $\lambda$  непрерывно возрастает, стремясь к теоретическому значению при бесконечном разбавлении.

Для расчета активности мочевины мы воспользовались эмпирическим правилом Льюиса и Рендала<sup>12</sup>, согласно которому величина  $\frac{j}{m}$  остается постоянной при различных концентрациях. В действительности это положение хорошо соблюдается при четырех последних опытах, относящихся к наиболее концентрированным растворам; среднее значение величины  $\frac{j}{m}$  в этих четырех наиболее надежных случаях составляет 0,0324.

Согласно упомянутому выше эмпирическому правилу расчет активности ведется по формуле

$$2,303 \lg \frac{a_2}{m} = -2j$$

или, используя выведенное нами среднее значение величины  $\frac{j}{m}$ ,

Таблица 4

$m$	$\frac{a_2}{m}$
0,1	0,9933
0,2	0,9872
0,5	0,9683
1,0	0,9374
1,5	0,9076
2,0	0,8786
2,5	0,8507
3,0	0,8235

$$\lg \frac{a_2}{m} = -\frac{2 \cdot 0,0324 \cdot m}{2,303}$$

Полученные значения величины  $\frac{a_2}{m}$  были нами пересчитаны на молярные доли, т. е. найдена величина  $\frac{a_2}{N_2}$ , до значений  $N_2 = 0,05$ . Далее нами были использованы данные табл. 2 для 25° и пересчитаны на новое стандартное состояние. Таким образом мы получили для 25° значения  $\frac{a_2}{N_2}$  от разбавленных до насыщенных растворов при допущении, что  $\frac{a_2}{N_2} = 1$  при  $N_2 = 0$  (табл. 5).

<sup>1)</sup>  $m$  — молярность раствора,  $N_2$  — молярная доля мочевины,  $\Delta$  — понижение точки замерзания,  $\lambda$  — понижение температуры на 1 моль,  $j = 1 - \frac{\Delta}{\lambda m}$



## Выводы

1. По упругости паров над водными растворами мочевины вычислены активности растворителя для температур от 40 до 90°.

2. По теплотам разбавления растворов различных концентраций при 40° произведен пересчет величины  $a_1$  для температур 25 и 30°.

3. Графическим методом при допущении, что  $\frac{a_2}{N_2} = 1$  для насыщенных растворов, вычислены значения величины  $\frac{a_2}{N_2}$

для различных температур и концентраций по значениям величины  $\frac{a_1}{N_1}$ .

4. Экспериментально определены температуры замерзания ряда растворов мочевины и вычислена активность мочевины в разбавленных растворах.

5. Для температуры 25° даны значения  $\frac{a_2}{N_2}$  при допущении, что  $\frac{a_2}{N_2} = 1$  в бесконечно разбавленных растворах.

Москва  
Государственный институт  
азота

Поступило в редакцию  
8 апреля 1938 г.

Таблица 5  
 $t = 25^\circ\text{C}$ 

№ по пор.	$N_2$	$\frac{a_2}{N_2}$
1	0,002	0,995
2	0,003	0,991
3	0,005	0,985
4	0,010	0,973
5	0,020	0,950
6	0,030	0,921
7	0,050	0,868
8	0,100	0,821
9	0,150	0,777
10	0,200	0,744
11	0,250	0,719
12	0,265	0,710

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Lewis a. Burrows, J. Am. Chem. Soc., 34, 1515, 1912.
- Krummacher, Z. Biol., 51, 317, 1908.
- Miller a. Ditmar, J. Am. Chem. Soc., 56, 848, 1934.
- Schnidman a. Sunier, J. Phys. Chem., 36, 1232, 1932.
- Perman a. Lovett, Trans. Farad. Soc., 22, 1, 1926.
- Pink a. Kelley, J. Am. Chem. Soc., 47, 2170, 1925.
- Perman a. Price, Trans. Farad. Soc., 8, 68, 1912.
- White, J. Am. Chem. Soc., 58, 1620, 1936.
- Frenzel, Burian u. Haas, Z. Elektrochem., 41, 419, 1935.
- Gucker a. Ayres, J. Am. Chem. Soc., 59, 2152, 1937.
- Skarre, Demidenko a. Brodsky, Acta Physicochimica URSS, № 2, 1937.
- Lewis a. Randal, Thermodynamics, N. Y., 1923.



## ОБ ОБЪЕМНОМ И ПОВЕРХНОСТНОМ ПРОЦЕССЕ ПРИ ОКИСЛЕНИИ АЗОТА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ. II

Б. А. Коновалова и Н. И. Кобозев

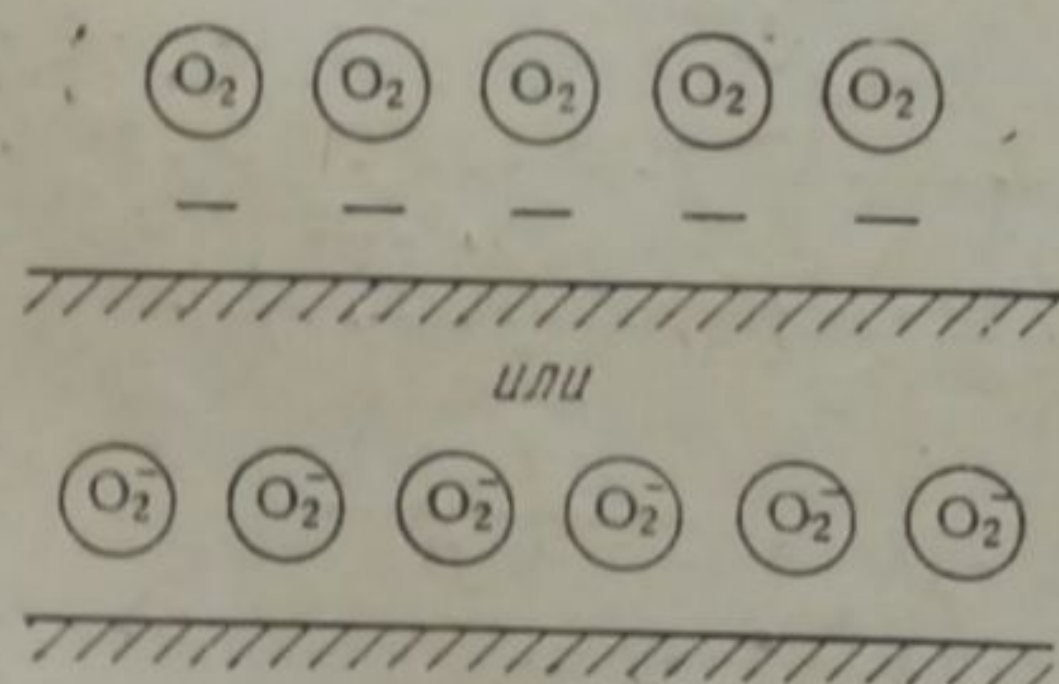
В первом сообщении<sup>1</sup> было показано, что окисление азота в тлеющем разряде представляет сумму двух процессов — объемного и поверхностного, идущего на стенках разрядной трубки. Этот поверхностный процесс имеет характер ионного катализа, благодаря чему он легко отравляется полярными молекулами (водой, аммиаком, формальдегидом).

Попытаемся теперь на основании полученных характеристик объемного и поверхностного процессов окисления азота в разряде составить более конкретное представление о механизме поверхностной реакции.

Твердые стенки в разряде следует представлять себе покрытыми заряженными частицами, главным образом электронами, которые легче диффундируют к стенкам благодаря большей скорости.

В результате сил электрического изображения эти электроны адсорбируются на стенках разрядной трубки. Далее, под влиянием сил электроотрицательного сродства и поляризационных взаимодействий на этот электронный слой налипают молекулы из газовой фазы. Особенно сильно должны адсорбироваться молекулы, обладающие большим сродством к электрону (как то: галоиды, кислород), и дипольные молекулы ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  и др.). Поэтому вполне естественно смещение максимума скорости поверхностного процесса в азотную область. Оно показывает, что заряженные стенки по преимуществу покрыты молекулами кислорода (может быть в состоянии ионов  $\text{O}_2^-$ ) и только в малой степени молекулами азота.

Таким образом нормальное состояние твердой стенки в разряде может быть изображено следующим образом:



Нормальные молекулы азота, как обладающие отрицательным сродством к электрону, повидимому, вообще не адсорбируются стенкой. Эту адсорбцию следует приписать положительным ионам азота  $\text{N}_2^+$  (невозбужденным и возбужденным), которые притягиваются к стенке силами электрического изображения, а также путем электростатического взаимодействия с адсорбированными электронами и отрицательными ионами кислорода.







ной трубки для условий разряда, близких к условиям электрического окисления азота. Постановка этих опытов заключалась в изучении зависимости потенциалов зажигания разряда от диаметра разрядной трубки при неизменных остальных условиях.

Вычисление величины рекомбинации из потенциалов зажигания может быть произведено на основании следующих соображений.

Согласно Таунсенду<sup>4</sup> пробой является результатом нарастания электронно-ионной лавины от катода к аноду. Скорость развития этой лавины должна весьма уменьшаться процессами, способствующими ее обрыву, в частности рекомбинацией ионов и электронов на стенках.

Компенсация этих процессов обрыва лавины должна требовать увеличения скорости электронов, т. е. градиента потенциала, и таким образом вести к увеличению потенциала зажигания.

Путем сжимания разрядной зоны стенками трубки и наблюдения увеличения потенциала зажигания можно из теории Таунсенда приближенно оценить величину поверхностной рекомбинации ионов при пробеге электронно-ионной лавины от катода к аноду.

Согласно Таунсенду<sup>4</sup> число ионов (или электронов) на расстоянии  $d$  см от катода выражается

$$n = \frac{n_0 (\alpha - \beta) e^{(\alpha - \beta)d}}{\alpha - \beta e^{(\alpha - \beta)d}}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — число электронов и ионов, образуемых на 1 см пути ударами электронов,  $\beta$  — то же через удары ионов.

Из опыта известно, что  $\beta \ll \alpha$ .

$$\alpha = N_0^e p \cdot e^{-N_0^e p \frac{V_i^e}{V}}, \quad (2)$$

$$\beta = N_0^i p \cdot e^{-N_0^i p \frac{V_i^i}{V}}. \quad (3)$$

Здесь  $N_0^e p$  и  $N_0^i p$  — числа соударений электронов и ионов с молекулами газа;  $p$  — давление;  $V_i^e$ ,  $V_i^i$  — величины, пропорциональные ионизационным потенциалам газа при электронном и ионном толчках,  $V$  — приложенный градиент потенциала.

По Таунсенду условие зажигания выражается

$$n \rightarrow \infty, \quad (4)$$

т. е.

$$\alpha - \beta e^{(\alpha - \beta)d} = 0. \quad (5)$$

Имея в виду, что  $\beta \ll \alpha$ , можно положить

$$e^{\alpha d} = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (6)$$

Подставив в это уравнение значения  $\alpha$  и  $\beta$  из уравнений (2) и (3), можно найти отсюда потенциал зажигания  $V$ . Эти уравнения Таунсенда не учитывают рекомбинации, в частности происходящей на стенках. Поэтому находимый из уравнения (2) и (3) потенциал зажигания следует отнести к разряду, зажигаемому в сосуде бесконечно большого диаметра (например в большой колбе).

Обозначим через  $P$  долю электронов, рекомбинирующих на  $d$  см пути от катода к аноду. Отсюда доля электронов и ионов, остающихся после рекомбинации и доходящих до электродов, выразится через

$$W = (1 - P). \quad (7)$$

Если в отсутствие рекомбинации число ионов и электронов, образуемых электронными ударами на 1 см пути, было  $\alpha$ , то при наличии поверхностной рекомбинации оно будет

$$\alpha' = W \alpha = W N_0^e p e^{-N_0^e p \frac{V_i^e}{V}}, \quad (8)$$



$$e^{W\alpha d} = \frac{W\alpha}{\beta} \quad (9)$$

После подстановки  $\alpha$  в левую часть уравнения и логарифмирования получим

$$dN_0^e p W e^{-N_0^e p \frac{V_1}{V}} = \ln \frac{\alpha W}{\beta} \quad (10)$$

Прологарифмировав еще раз, получим

$$\ln W + \ln N_0 + \ln p + \ln d - N_0 p \frac{V_1}{V} = \ln \ln \frac{\alpha W}{\beta} \quad (11)$$

Пренебрегая величиной  $\ln \ln \frac{\alpha W}{\beta}$  и обозначая

$$(\ln N_0 + \ln d) = B, \quad (12)$$

получаем следующее выражение для потенциала зажигания в трубке:

$$V = \frac{N_0^e V_1 p}{\ln W + \ln B + \ln p} \quad (13)$$

Для сосуда бесконечно большого диаметра считаем рекомбинацию иона малой, т. е.

$$p = 0 \text{ и } W = 1, \quad (14)$$

Обозначим потенциал зажигания в таком сосуде через  $V_0$ :

$$V_0 = \frac{N_0 V_1 p}{\ln B + \ln p} \quad (15)$$

Отсюда, обозначая отношение потенциала зажигания в трубке к потенциалу зажигания в свободном пространстве через  $\gamma$

$$\gamma = \frac{V}{V_0} \quad (16)$$

получим

$$W = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} [\ln B + \ln p]. \quad (17)$$

Так как в наших опытах расстояние между электродами равнялось  $4,3 \text{ см} = d$ , то получаем выражение

$$\lg W = -\frac{\gamma - 1}{\gamma} (2,07 + \lg p). \quad (18)$$

Отсюда степень рекомбинации

$$P = 1 - 10^{-\frac{\gamma - 1}{\gamma} (2,07 + \lg p)}. \quad (19)$$

Таким образом это уравнение позволяет из отношения потенциалов зажигания разряда в трубке к потенциалу зажигания в большом сосуде (3 л колба диаметром 25 см) найти долю электронов и ионов, испытавших поверхностную рекомбинацию на пути пробега электронно-ионной лавины от катода к аноду.

При своем выводе Кобозев, Старостин, Морозов исходили из уравнения Таунсенда для ионизации в объеме; можно было бы воспользоваться и видоизмененным уравнением, учитывающим выбивание электронов с катода ионными ударами

$$n = \frac{n_0 e^{\alpha d}}{1 - \eta (e^{\alpha d} - 1)},$$

где  $\eta$  — выход электронов на один удар иона о катод. Однако это уравнение приводит к тем же соотношениям.

Произведенные измерения показали сильную зависимость потенциалов зажигания от диаметра разрядной трубки. Для примера приведем лишь несколько цифр и результат расчета поверхностной ре-



комбинации. Так, при 20 мм давления для воздуха потенциал зажигания в колбе составляет 1640 В; в трубке диаметром 11 мм — 2100 В; в трубке диаметром 3 мм — 2250 В. Опыты были проведены при разных давлениях и в трубках разных диаметров. Найденные величины рекомбинации  $P$  (в процентах) для воздуха приведены в табл. 1.

Таблица 1

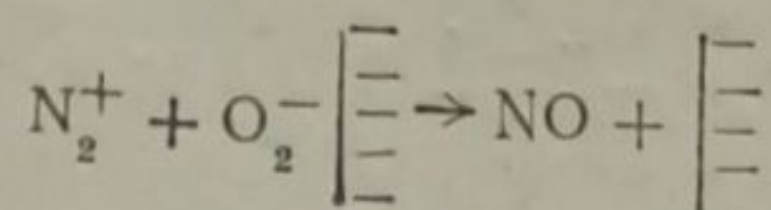
Диаметр трубки в мм	Давление в мм					
	10	20	30	40	50	60
3	89,3	88,1	88,0	87,8	88,2	87,7
11	82,3	81,0	78,3	77,0	—	71,9
20	66,0	68,2	55,5	57,0	57,8	52,7

Приведенные данные показывают, что поверхностная рекомбинация даже не в очень узких трубках (20 мм) составляет очень значительную величину и растет с уменьшением давления. Этот результат понятен, так как вероятность попадания (скорость диффузии) зарядов к поверхности должна увеличиваться с уменьшением давления благодаря увеличению длины свободного пробега.

Сжатие разрядного пространства также значительно увеличивает поверхностную рекомбинацию. Эти результаты хорошо согласуются с установленными нами фактами.

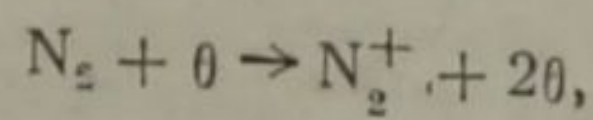
Здесь наблюдается даже близкое количественное соответствие: так, по данным табл. 1, уменьшение диаметра разрядной трубки с 20 до 11 мм вызывает при давлении 10 мм увеличение поверхностной рекомбинации с 66 до 82%, т. е. на 24%. Примерно такое же сжатие разряда от диаметра трубки 25 до 10 мм вызывает близкое увеличение скорости поверхностного окисления азота с  $24,5 \text{ см}^3$  ( $48,4 - 23,9$ ) до  $32,1 \text{ см}^3$  ( $56 - 23,9 = 32,1$ ), т. е. на 31% ( $23,9 \text{ см}^3$  — это выход NO, приходящийся на объемную реакцию).

Это соответствие в ходе поверхностной рекомбинации и поверхностной реакции позволяет с большой надежностью толковать последнюю как процесс поверхностной рекомбинации ионов азота с адсорбированным на электронной подстилке кислородом, т. е. с его отрицательными ионами



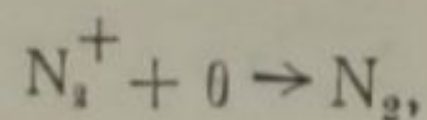
Принятие указанного выше механизма позволяет произвести некоторые существенные расчеты. Поверхностное образование окиси азота может быть разложено на следующие процессы:

1. Ионизация молекул  $\text{N}_2$



$$\left( \frac{d\text{N}_2^+}{dt} \right)_1 = k_1 \text{N}_2 \varepsilon. \quad (20)$$

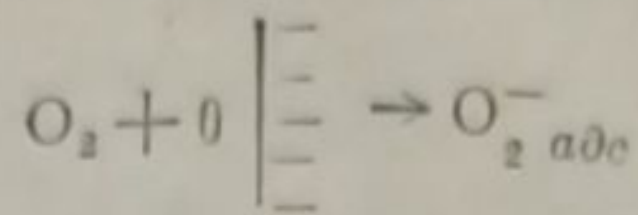
2. Рекомбинация ионов  $\text{N}_2^+$  в объеме



$$-\left( \frac{d\text{N}_2^+}{dt} \right)_2 = k_2^0 \text{N}_2^+ \varepsilon. \quad (21)$$



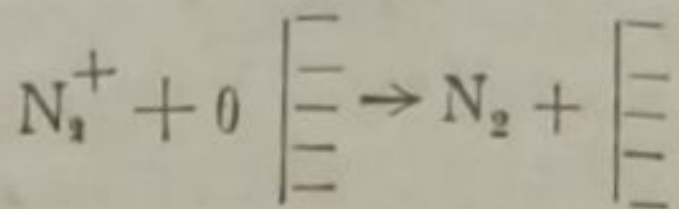
3. Адсорбция кислорода на электронной подстилке



$$O_2^-_{адс} = n_e \frac{b \cdot O_2}{1 + b O_2} \quad (22)$$

где  $n_e$  — полное число электронов, адсорбированных стенкой,  $O_2^-_{адс}$  — число молекул кислорода, адсорбированных на этой электронной подстилке.

4. Поверхностная рекомбинация  $N_2^+$  с адсорбированными электронами



$$-\left(\frac{dN_2^+}{dt}\right)_4 = \bar{k}_2 N_2^+ \frac{n_e}{1 + b O_2} \quad (23)$$

$\frac{n_e}{1 + b O_2}$  — число адсорбированных электронов, не экранированных молекулами кислорода.

5. Поверхностная рекомбинация  $N_2^+$  с адсорбированными  $O_2^-$ -ионами, приводящая к образованию NO

$$\frac{d[NO]}{dt} = V = -\left(\frac{dN_2^+}{dt}\right)_5 = k N_2^+ \cdot \frac{n_e \cdot b \cdot O_2}{1 + b \cdot O_2} \quad (24)$$

В эту схему сознательно введены упрощения, чтобы приблизить к уровню наших возможностей ее проверку и использование. Эти упрощения в основном касаются следующего: схема не уточняет, с какими именно электронами — свободными или связанными в виде отрицательных ионов — происходит рекомбинация  $N_2^+$ -ионов в объеме; далее, пренебрегается исчезновением  $N_2^+$  на катоде, т. е. принимается, что ток в основном переносится электронами.

Из условия стационарности процесса ионообразования в разряде получим

$$\frac{dN_2^+}{dt} = \left(\frac{dN_2^+}{dt}\right)_1 - \left(\frac{dN_2^+}{dt}\right)_2 - \left(\frac{dN_2^+}{dt}\right)_4 - \left(\frac{dN_2^+}{dt}\right)_5 = 0 \quad (25)$$

откуда

$$N_2^+ = \frac{k_1 \varepsilon N_2}{\bar{k}_2 \frac{n_e}{1 + b \cdot O_2} + k \cdot n_e \frac{b \cdot O_2}{1 + b \cdot O_2} + k_2^0 \varepsilon} \quad (26)$$

и скорость реакции образования NO (процесс 5) определяется

$$\frac{d[NO]}{dt} = V = k n_e \frac{k_1 \varepsilon}{k_2^0 \varepsilon + \bar{k}_2 n_e} \cdot b \cdot \frac{\theta (1 - \theta)}{1 + (1 - \theta) b \cdot \frac{k_2^1 \varepsilon + k n_e}{k_2^0 \varepsilon + \bar{k}_2 n_e}} \quad (27)$$

Здесь  $\theta$  и  $(1 - \theta)$  — объемные доли азота и кислорода,  $\varepsilon$  — концентрация электронов в газовой фазе,  $n_e$  — концентрация адсорбированных электронов.

Так как оба процесса (4 и 5) представляют собой поверхностную рекомбинацию  $N_2^+$ -ионов с электронами, то для упрощения можно положить  $\bar{k}_2 = k$ , тогда

$$V = \frac{k_1 \varepsilon}{1 + \frac{k_2^0 \varepsilon}{\bar{k}_2 n_e}} \cdot b \frac{\theta (1 - \theta)}{1 + b(1 - \theta)} = F \frac{\theta (1 - \theta)}{1 + b(1 - \theta)} \quad (28)$$



Найдя значение  $\frac{\theta(1-\theta)}{V}$ , получим уравнение прямой относительно  $(1-\theta)$

$$\frac{\theta(1-\theta)}{V} = \frac{1}{F} + \frac{b}{F}(1-\theta), \quad (29)$$

из которого можно графически найти значение для  $F$  и  $b$ . На рис. 1 представлен график  $\frac{\theta(1-\theta)}{V}$ , по  $(1-\theta)$ , полученный на основании данных, приведенных в ст. 1<sup>1</sup> (табл. 2) для интервала  $(1-\theta)$  от 0,12 до 0,24. Напомним, что по бокам от максимума вычисление скорости поверхностной реакции дает для этой величины заметно преуменьшенные значения вследствие неучета активирующего действия водяного пара в азотной и кислородной областях. Поэтому для приводимого расчета доступен только сравнительно узкий интервал. По этой же причине этот расчет не может претендовать на большую точность. Однако он способен правильно оценить порядок полученных величин, что для наших целей является пока достаточным.

Из тангенса наклона прямой на рис. 1 и отрезка на оси ординат находим  $F = 300$ ;  $b = 5,4$ . Отсюда

$$1 + \frac{k_1 L \varepsilon}{k_2 n_0} = 56. \quad (30)$$

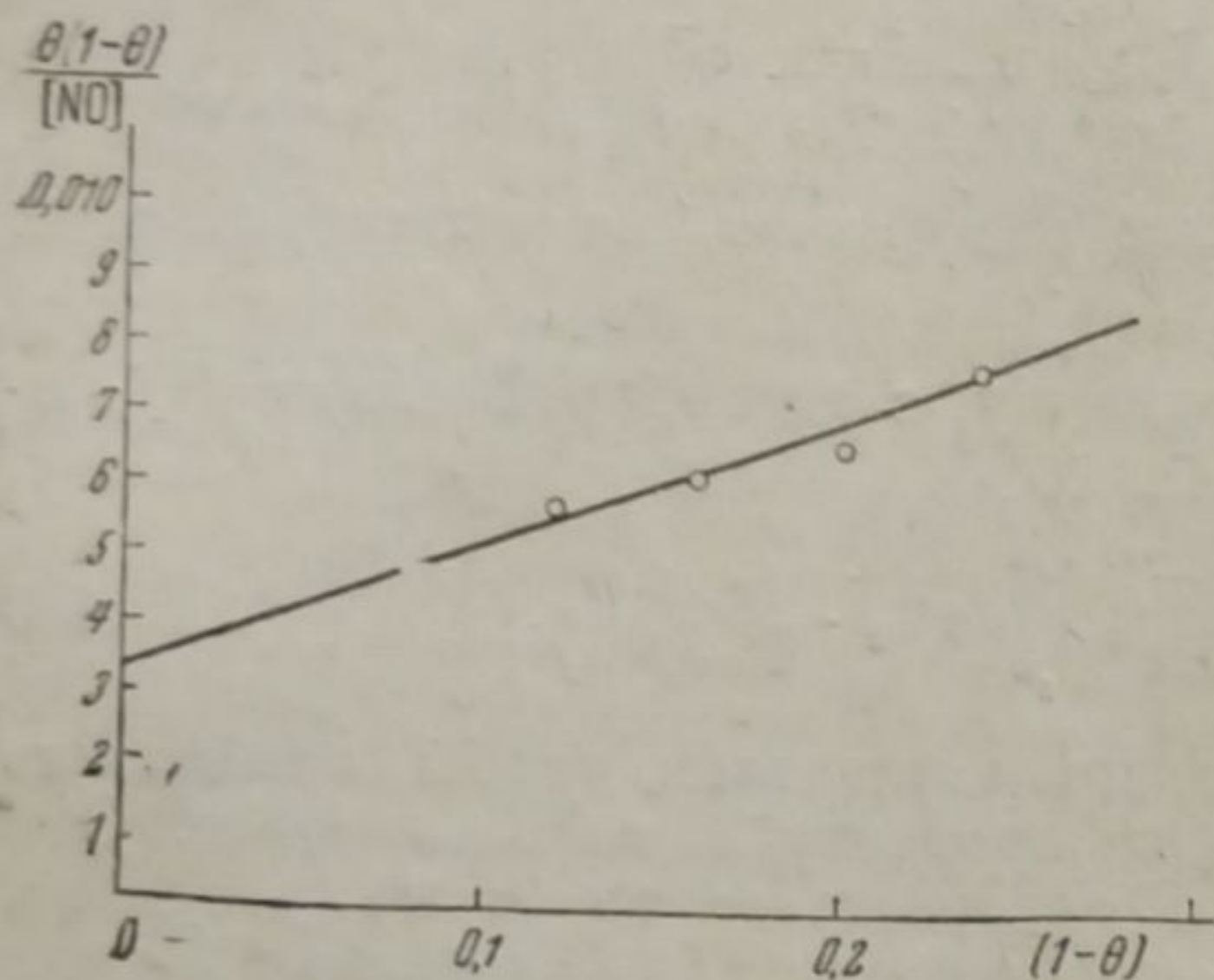


Рис. 1

Физический смысл этой последней величины ясен: это наибольшее количество (кубические сантиметры) окиси азота, которое могло быть получено (за 15 мин.), если бы поверхностная рекомбинация всех ионов азота давала молекулы NO, т. е. если бы вся электронная подстилка была заполнена адсорбированным кислородом ( $b = \infty$ ). Наибольшее реально полученное количество NO за счет поверхностной реакции составляет  $24,5 \text{ см}^3$ , т. е. всего в два с небольшим раза меньше этой предельной величины.

Таким образом при данном диаметре трубки, силе тока и пр. полное возможное число реакционных актов на поверхности соответствует образованию  $56 \text{ см}^3$  NO, или  $2,5 \cdot 10^{-3}$  молей за 15 мин., т. е.  $0,01$  моль NO/час. Напомним, что полное число реакционных актов в объеме составляет около  $\frac{90 \text{ см}^3}{15 \text{ мин}}$ , или около  $0,016$  моль NO/час, т. е. немногим бóльшую величину. Наши сведения о рекомбинационных процессах в разрядах, подобных применявшемуся нами (тлеющий разряд с падающей характеристикой), не дают возможности достаточно строго оценить величину объемной рекомбинации  $k_1 \varepsilon$ . Однако можно думать, что она составляет в лучшем случае одинаковую долю с поверхностной ( $k_2 \cdot n_0$ ), а еще вероятней — меньше ее. Тогда можно пренебречь величиной  $\frac{k_1 \varepsilon}{k_2 n_0}$  в уравнении (30) и положить  $k_1 \varepsilon \approx 56$ .

Это соотношение дает возможность оценить нижнюю границу полного числа ионизационных актов в разряде, являющуюся весьма существенной величиной. Считая, что образование одной молекулы



NO соответствует рекомбинации одного иона  $N_2^+$ , получим, что число ионов, продуцируемых за 1 час в разряде при давлении 4 мм, силе тока 0,08 А и мощности 460 W, составляет  $\geq 0,01$  г ионов/час. Отсюда мощность, минимально необходимая для ионизации, составит  $\geq 4,2$  W, т. е. порядка 1% полной мощности разряда.

Исходя из этой величины для данной скорости ионообразования в разряде ( $\geq 0,01$  г ион/час) и силы тока, можно определить нижнюю границу величины рекомбинации: она оказывается равной 70%, что весьма хорошо совпадает с найденными нами экспериментальными значениями.

Отметим, что изучение интенсивности излучения различных групп азота в разряде, произведенное в нашей лаборатории<sup>5</sup>, показало, что на долю возбужденных ионов азота приходится около 1% общего излучения.

Полученная величина 4,2 W дает расход энергии при идеально обратимом способе ионизации молекулы; действительный расход энергии на ионизацию значительно превышает ионизационные потенциалы. Если через  $E$  обозначить энергию электрона в электронвольтах, а через  $\varphi(E)$  — функцию возбуждения, т. е. вероятность ионизации при энергии электрона  $E$ , то действительный расход энергии на ионизацию одной молекулы составит

$$U_i = \frac{E}{\varphi(E)} eV. \quad (31)$$

Эта функция имеет минимум при некотором значении  $E_{\min}$ , обычно в 2—3 раза превышающем ионизационный потенциал. Вероятность  $\varphi(E)$ , отвечающая энергии электрона, никогда не достигает единицы, составляя величину порядка 0,1—0,3 (в среднем 0,2).

Таким образом фактически необходимый расход энергии на получение в разряде 1 г иона составит

$$U_i \approx \frac{mI}{0,2},$$

где  $m$  — порядка 2—3,

$$U_i \approx \frac{(2-3)I}{0,2} \approx (10I - 15I) eV. \quad (32)$$

Отсюда действительный расход энергии на ионизацию в наших опытах следует увеличить в 10—15 раз, т. е. положить равным 42—63 W, что уже составит около 10—14% полной мощности разряда.

Фактически доля энергии на ионизацию может быть еще больше, так как энергия электронов в разряде может заметно отличаться от  $E_{\min}$ <sup>1)</sup>. Тогда величина  $k_1 \epsilon$  будет выражать не полную скорость появления ионов, а скорость появления возбужденных ионов.

Из наших опытов следует, что на близких по своей природе диэлектриках, как кварц, стекло, слюда, скорость поверхностного окисления азота одинакова.

Эта неспецифичность катализа вполне понятна, так как здесь активные центры (электроны) не привносятся катализатором, а продуцируются самим разрядом. Однако это не исключает возможности и специфического катализа, который может происходить за счет большей адсорбции кислорода (увеличения  $b$ ), большей адсорбции

<sup>1)</sup> Следует также указать на возможность того, что при поверхностной рекомбинации с  $O_2^-$ -ионами, способными давать молекулы NO, могут оказаться не все, а только возбужденные ионы азота. На преимущественную реакционную способность именно возбужденных ионов при образовании NO и NH<sub>3</sub> дают прямое указание опыты в электронных трубках.



электронов (увеличения  $n_e$ ) и увеличения самой вероятности образования NO при поверхностной рекомбинации (увеличение  $k$ ).

Кроме того, ближайшее изучение этого катализа наверное открывает еще другие способы специфического его усиления. Заметим, что подобный специфический катализ твердыми телами при электрическом окислении азота был действительно найден в нашей лаборатории. Изложение относящихся сюда опытов явится предметом специального сообщения.

В заключение нашего сообщения о поверхностной реакции окисления азота в разряде укажем, что кинетические кривые (зависимость выхода NO от  $\frac{1}{V}$ ) окисления азота в наших условиях ясно отражают участие поверхности трубки в реакции. Эти кривые изображены на рис. 2.

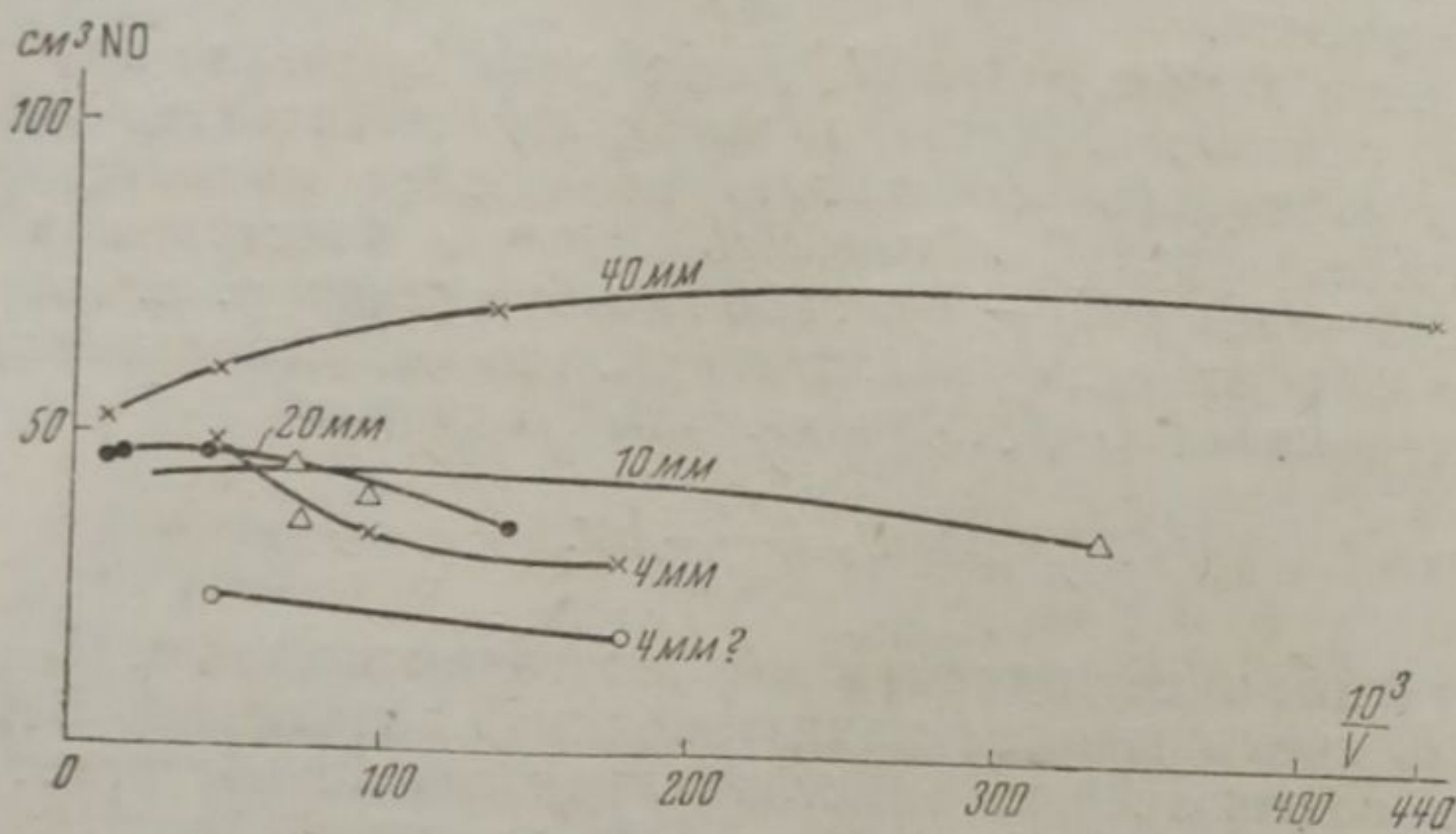


Рис. 2. Кинетические кривые окисления азота при различных давлениях

Как видно, для всех давлений, кроме 40 мм, они имеют аномальный вид, давая возрастание процента NO с увеличением скорости пропускания газа; весьма характерно, что это возрастание заметно уменьшается в присутствии влаги, отравляющей поверхностный процесс. Подобного рода кривые уже встречались в работе Васильева, Кобозева, Еремина<sup>6</sup> по кинетике реакций в разрядах. Необходимо отметить, что подобные кривые всегда наблюдаются в тех случаях, где недостаточный контакт разряда со стенкой улучшается за счет усиления турбулентности газа при увеличении скорости газового потока.

Из того же рис. 2 видно, что в нашей трубке скорость окисления азота почти не меняется в известном интервале давления (4—20 мм). Это явление следует, видимо, объяснить тем, что повышение давления уменьшает величину свободного пробега и ухудшает контакт разряда со стенкой (возможность диффузии к ней электронов и ионов), вследствие чего поверхностный процесс подавляется. Поэтому, хотя скорость объемного окисления азота сильно растет (до известного предела 150—250 мм) с давлением, но на известном участке давления этот рост компенсируется ослаблением поверхностной реакции. Это хорошо согласуется с уменьшением поверхностной рекомбинации при увеличении давления, как это показывают данные табл. 1.

Из кривых на рис. 2 видно, что по мере роста давления и уменьшения поверхностного эффекта кинетические кривые становятся более пологими и при 40 мм приобретают нормальный вид.

В качестве весьма существенного факта следует отметить, что водяной пар, сильно отравляя электрическое окисление азота, со-



всем не отравляет электрический распад окиси азота. Это ясно показывают числа двух последних столбцов табл. 2, ст. 1<sup>а</sup>.

Таким образом электрический распад окиси азота идет целиком в объеме, и на него не влияет состояние стенок разрядной трубки. Этот результат вполне логичен. Как показало исследование А. Л. Шнеерсон и С. С. Васильева, проведенное в нашей лаборатории, разложение окиси азота в разряде представляет мономолекулярный процесс. Судя по огромному энергетическому выходу (20 моль/kWh), процесс этот идет по цепному механизму. Таким образом при этой реакции не требуется участия стенок, служащих при окислении азота местом встречи ионов  $N_2^+$  и  $O_2^-$ . Скорее, они даже могут сказываться отрицательно вследствие обрыва на них цепей.

Резюмируя изложенный выше материал, мы можем констатировать, что поверхностные процессы — процессы рекомбинации адсорбированных ионов — играют большую роль в электрическом окислении азота. Но несомненно, что эта реакция не единственная, где столь определенно выражена роль поверхностных процессов. Всякому исследователю, имевшему дело с получением озона в тихом разряде, известна большая чувствительность этой реакции к следам влаги, а также к температуре стенок озонатора.

Весьма вероятно, что и в этом случае мы имеем дело с реакцией поверхностной полимеризации кислорода в разряде. Роль поверхностных процессов при этой реакции мы предполагаем подвергнуть специальному изучению способами, указанными в настоящей работе.

Можно, далее, указать на окисление в разряде  $SO_2$  в  $SO_3$ , которое согласно прямым патентным указаниям следует осуществлять при контакте с кварцевыми поверхностями. Наконец, такие хорошо известные реакции, как рекомбинация атомов в разряде, также идут главным образом на поверхности. Аналогично окислению азота они отравляются парами воды. Можно сказать заранее, что механизм поверхностных процессов в разряде окажется весьма разнообразным. Помимо процессов ионной рекомбинации, здесь возможны и такие явления, как притягивание молекул к общим центрам поверхности поляризационными силами, ведущее к их полимеризации, и пр. Но, вероятно, общей чертой этих всех процессов будет адсорбция молекул на электронной подстилке, а следовательно, и способность этих процессов отравляться полярными молекулами, например водой и др.

Таким образом найденный нами случай селективного отравления поверхностной реакции окисления азота молекулами воды, аммиака и пр., вероятно, может быть сделан общим методом разделения поверхностных и объемных процессов при реакциях в разрядах. Вместе с тем найденные нами факты показывают, что все приемы наблюдения электрогазовых реакций, связанные с изменением состояния стенок, как, например, вымораживание на них продуктов реакции, способны сильнее всего влиять на ход изучаемого процесса. Это особенно относится к реакциям при небольших давлениях, например в электронных трубках. Понижение давления, как на это указывалось выше и как это будет показано в дальнейших работах, сильно увеличивает относительный вес поверхностной компоненты реакции.

Мы считаем возможным высказать предположение, что в области совсем низких давлений (0,1—0,01 мм), при которых обычно ставятся опыты по активации реакций электронными толчками, реакция уже почти целиком идет на стенках. Поэтому начало реакций, обычно отвечающее ионизационному потенциалу молекул, есть, в сущности,



начало поверхностного процесса рекомбинации и совершенно не характерно для объемного процесса.

Охлаждение стенок электронной трубки, с одной стороны, может сильно способствовать процессу, облегчая создание на них электронной подстилки и адсорбцию на этой последней молекул газа, а с другой стороны, может и отравлять каталитическую деятельность стенок вследствие конденсации на них продуктов реакции.

Таким образом начало реакции в электронных трубках при ионизационных потенциалах, в свете найденных нами явлений, ни в коем случае не может считаться указанием на возникновение ионного процесса в газовой среде, а лишь на начало поверхностной реакции.

Поэтому и перенесение данных, полученных в электронных приборах, на разряды при значительных давлениях, где поверхностная компонента составляет уже меньшую часть процесса, является безусловно незакономерным.

Это делает понятным те противоречия между ионным механизмом реакции в электронных трубках и действительными энергетическими выходами в разрядах при значительных давлениях, которые были установлены в работе Кобозева, Васильева и Еремина<sup>6</sup>. Эти противоречия привели указанных авторов к построению новой теории химического действия таких разрядов — к теории энергетического катализа.

В работе Кобозева, Васильева и Еремина<sup>7</sup> по активационному процессу в разрядах авторы ввели коэффициент  $f_h$ , показывающий, какая доля от общей энергии разряда действительно полагается в разрядную зону, ибо довольно значительная часть энергии выделяется на электродах.

В результате настоящего исследования мы приходим к необходимости ввести еще дополнительный коэффициент, характеризующий распределение энергии между объемом разряда и стенками разрядной трубки  $f^0$ . Каждый из этих видов энергии будет использоваться на реакцию сообразно специфическому характеру объемного и поверхностного процессов

$$U_{\text{объемн.}} = U^0 = U \cdot f_h \cdot f^0,$$

$$U_{\text{поверхн.}} = \bar{U} = U \cdot f_h (1 - f^0).$$

Опыты, поставленные в нашей лаборатории, дают возможность оценить величину  $f^0$ . Эти данные будут сообщены особо.

Активирующее действие газовых примесей на окисление азота в тлеющем разряде

А. Активирующее действие водяного пара в кислородной области. При анализе зависимости выхода окиси азота от состава сухой и влажной азото-

Таблица 2

$p = 4,1 - 4,3$  мм,  $V = 18 - 21$  л/час,  $I = 75 - 85$  мА

№ опытов	Содержание в смеси в %			NO с ч <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
227	0	60	40	18,0
226	0,91	62,67	36,33	18,52
140	2,1	59,5	38,5	23,4
225	4,24	63,8	31,9	18,63
224	5,2	63,2	31,6	15,23
222	11,94	58,7	29,4	13,6

кислородной смеси мы уже отмечали<sup>1</sup> существование кислородной области, в которой водяной пар активирует реакцию окисления азота. Этот эффект был изучен нами более подробно.

В табл. 2 представлены данные по зависимости выхода NO от количества водя-



ного пара в кислородной области. Концентрация водяного пара была доведена до 12%, т. е. до пятикратного пересыщения газа влагой. Для этого газ, насыщенный парами воды при повышенной температуре, подавался в разряд по подогреваемым трубкам.

На рис. 3 эти данные изображены графически. Как видно, активирующее действие водяного пара имеет максимум при 2%, после которого пар начинает снова проявлять отравляющее действие, падающая ветвь кривой (вправо от максимума) напоминает обычную кривую отравления, только сдвинутую в область значительно большего содержания водяного пара. Наибольший эффект активации составляет 30%, а отравления (считая от максимума) 41,7%.

Эта кривая ясно показывает, что водяной пар способен оказывать двойное действие на электрическое окисление азота — отравляющее, которое должно быть отнесено к стеночному процессу, и активирующее, — относящееся к объемной реакции.

Для смесей, сравнительно небогатых кислородом, адсорбция кислорода на электронно заряженных стенках сравнительно невелика и поэтому легко подавляется введением уже небольших количеств водяного пара. В этом случае отравляющее действие  $H_2O$ -пара сильно перекрывает его активирующее влияние.

Для смесей, богатых кислородом, отравление его адсорбции на стенках становится меньше, и поэтому начинает преобладать активирующее действие водяного пара, которое при увеличении его концентрации снова переходит в отравление. Это активирующее действие воды, повидимому, следует поставить в связь с энергичным окислением водой чистого азота<sup>1</sup>. Действительно, сама абсолютная величина этого активирующего действия  $5,4 \text{ см}^3 \text{ NO}$  очень близка к выходу окиси азота при окислении азота водяным паром  $\sim 4,7 \text{ см}^3 \text{ NO}$ . Очевидно, этот эффект остается приблизительно постоянным на протяжении всей кривой состава и объясняет увеличение выхода в кислородной области, где эффект отравления парализуется большим содержанием кислорода. Этот результат позволяет понять, почему Шейер<sup>8</sup>, работая с разрядом в широких сосудах (колбах), наблюдал, в противоположность Габеру, работавшему с узкими трубками, повышение выхода окиси азота в присутствии влаги.

Очевидно, поскольку Шейер имел в своих опытах меньший стеночный эффект (или не имел его вовсе), активирующее действие воды не было маскировано значительно более энергичным отравлением поверхностного процесса.

Б. Активирующее действие аммиака в кислородной области. Результаты по влиянию аммиака в кислородной области представлены в табл. 3.

Как видно, здесь аммиак значительно увеличивает общий выход окиси азота. Однако этот эффект в основном идет за счет его собственного окисления. Интересно, что окисление аммиака до окиси азота идет в разряде довольно плохо, так из  $235 \text{ см}^3 \text{ NH}_3$ , которые содержались в 5 л в оп. 235 (с чистым кислородом), было получено

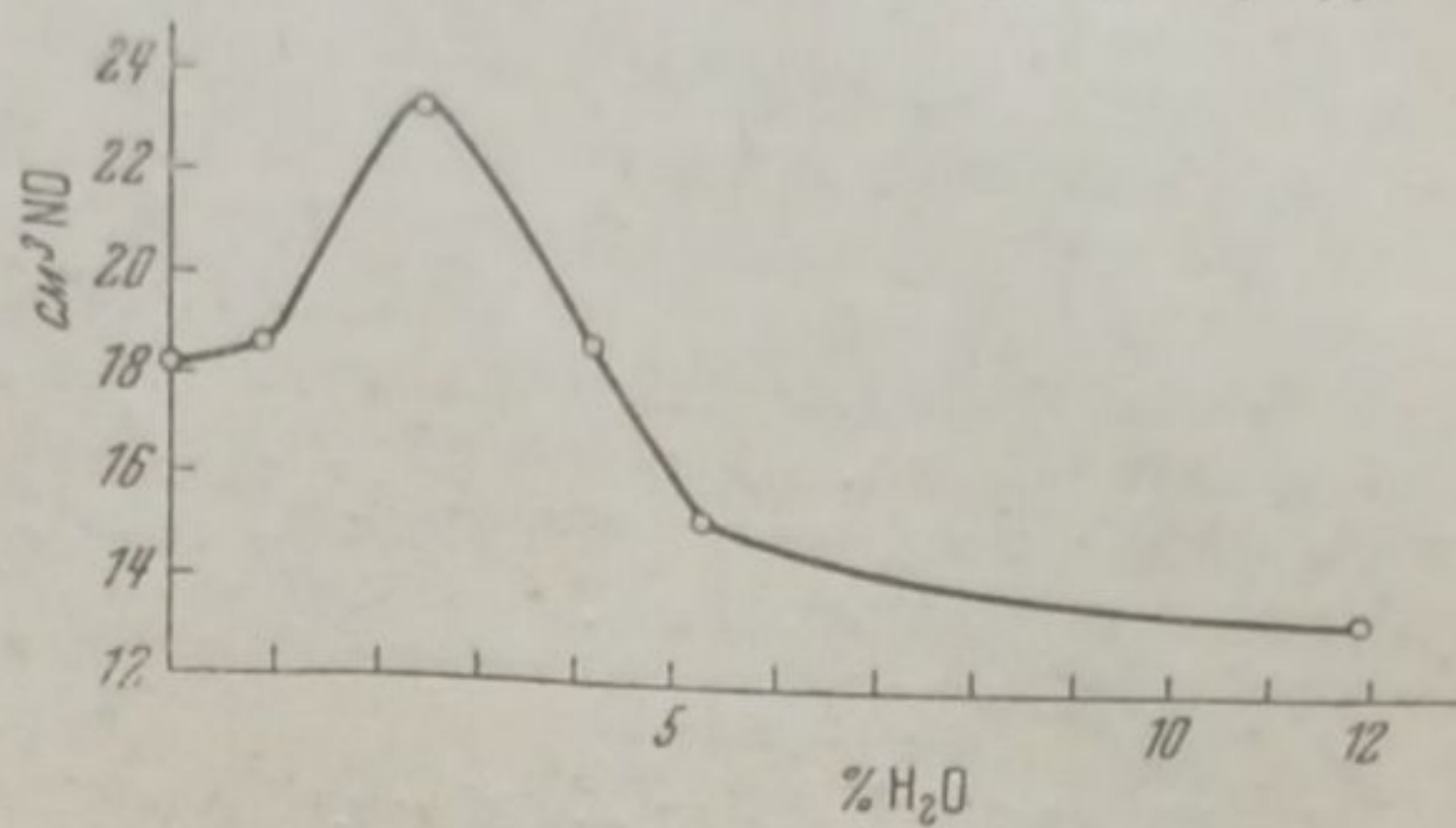


Рис. 3. Влияние различной концентрации  $H_2O$  в кислородной области



Таблица 3

$I = 78 - 86 \text{ мА}$ ,  $p = 4,1 - 4,2 \text{ мм}$ ,  $V = 19,2 \text{ л/час}$

№ опытов	Содержание смеси в %			NO см <sup>3</sup>
	NH <sub>3</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	
232	0	61	39	23,30
233	2,7	59,3	38	32,10
234	4,7	58,0	37,3	35,10
235	4,7	95,3	0	32,92

только 32,9 см<sup>3</sup> NO. Но и этот выход NO достаточен, чтобы объяснить эффект, наблюдаемый в оп. 233—234.

В. Активирующее действие окиси и двуокиси углерода. Влияние CO и CO<sub>2</sub> было изучено для воздуха и азотокислородной смеси с ~60% содержания

кислорода. Эти данные приведены в табл. 4. При прибавлении к смеси того или другого количества CO или CO<sub>2</sub> смесь, конечно, несколько соответственно разбавлялась, но понижался процент как N<sub>2</sub>, так и O<sub>2</sub>. Эти данные графически изображены на рис. 4.

В смеси, содержащей 60% кислорода, действие CO и CO<sub>2</sub> совершенно одинаково. В воздухе наблюдается некоторая разница, но столь небольшая, что действие CO и CO<sub>2</sub> можно в общем считать практически одинаковым.

Таблица 4

$I = 75 - 84 \text{ мА}$ ,  $p = 4,1 - 4,3 \text{ мм}$ ,  
 $V = 20 - 21,7 \text{ л/час}$

№ опытов	% CO (CO <sub>2</sub> )	Газ	NO см <sup>3</sup>
240	0	Сухой воздух . . . . .	31,41
241	2	То же . . . . .	36,67
239	4	» » . . . . .	38,64
247	6	» » . . . . .	35,85
245	8	» » . . . . .	31,36
227	0	60% O <sub>2</sub> } сухие . . . . .	18,0
		40% N <sub>2</sub> }	
243	2	То же . . . . .	20,65
244	4	» » . . . . .	22,23
246	6	» » . . . . .	21,14
240	0	Сухой воздух . . . . .	31,4
250	3	То же + CO <sub>2</sub> . . . . .	39,00
248	3,85	» » » . . . . .	36,50
249	6,15	» » » . . . . .	32,51
227	0	60% O <sub>2</sub> } сухие . . . . .	18,0
		40% N <sub>2</sub> }	
251	2	То же + CO <sub>2</sub> . . . . .	19,54
252	3,85	» » » . . . . .	22,45

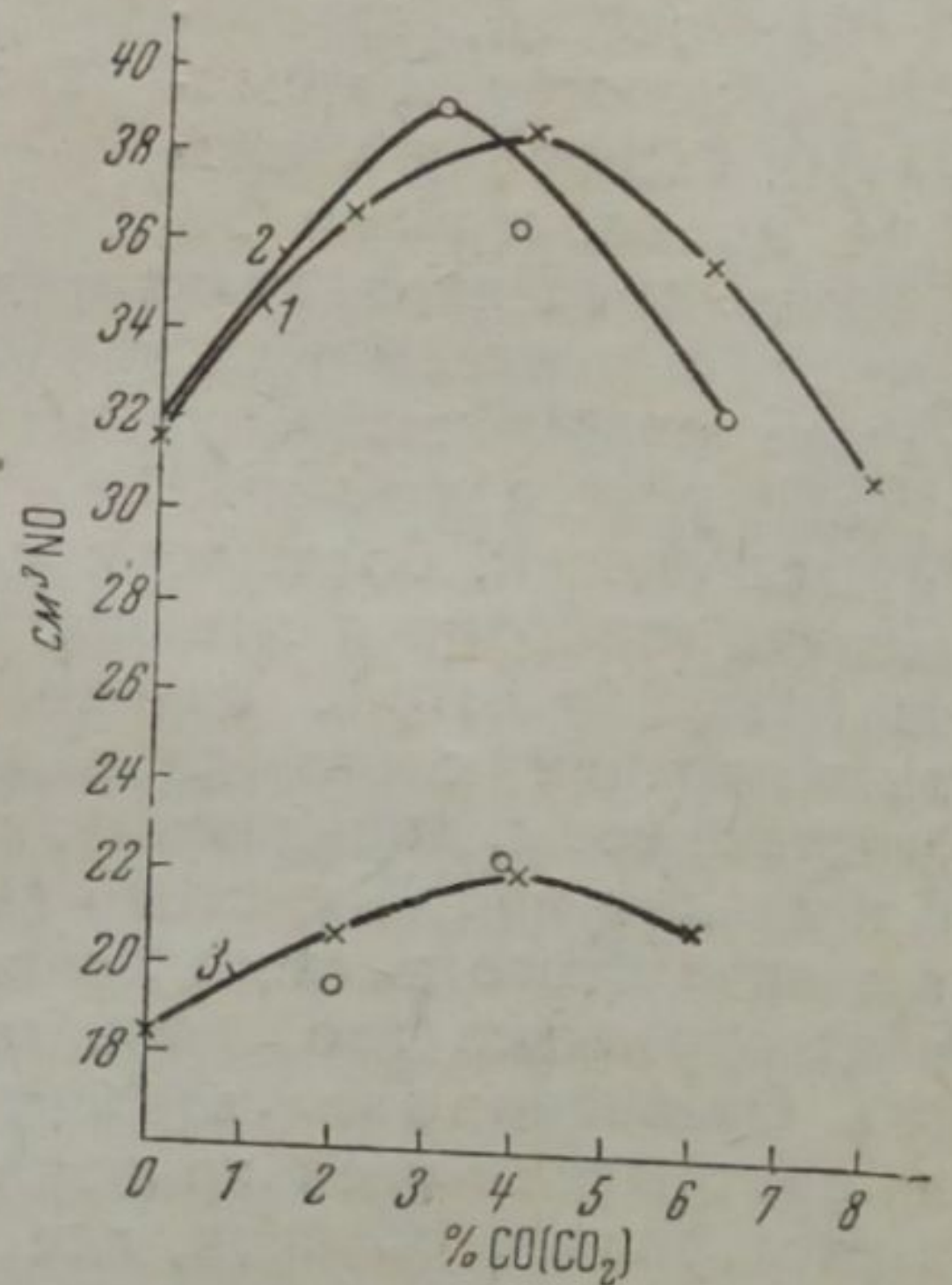


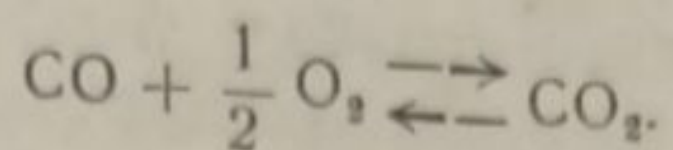
Рис. 4. Влияние примесей CO и CO<sub>2</sub>: 1 — воздух + CO, 2 — воздух + CO<sub>2</sub>, 3 — смесь 40% N<sub>2</sub> + 60% O<sub>2</sub>, x — CO, o — CO<sub>2</sub>.

Как показывают табл. 4 и рис. 4, это действие носит явно активирующий характер, причем наблюдаемый максимум лежит между 3 и 4% CO (CO<sub>2</sub>). Затем выход NO начинает падать, но, в противоположность воде, не спускается ниже выхода в отсутствие добавки. Таким образом отравляющего действия ни окись, ни углекислый газ не оказывают.

Этот факт стоит в хорошем согласии с малой полярностью этих молекул и, отсюда, с их малой адсорбируемостью на электронной подстилке.



Одинаковый характер действия окиси углерода и углекислого газа объясняется, вероятно, тем, что в разряде в обоих случаях устанавливается некоторое равновесие



Относительно самого механизма этого активирующего действия мы пока не беремся высказывать определенного суждения. Весьма вероятно, что здесь имеет место сопряженная реакция окисления CO (или распада  $\text{CO}_2$ ) с окислением азота. На возможность такого процесса имеются некоторые указания в работе Кондратьева.

Образование NO при окислении окиси углерода в пламени и при взрывных процессах известно давно. Поэтому возможность такой индукции в разряде не является особенно неожиданной. Этот эффект мы предполагаем исследовать более подробно.

Надо заметить, что аналогичное активирующее действие в кислородной области оказывает и метан: введение 2%  $\text{CH}_4$  в смесь (60%  $\text{O}_2$  и 40%  $\text{N}_2$ ) повышает выход NO с 18,5 до 22  $\text{cm}^3$  NO, т. е. даже несколько сильнее, чем добавка CO и  $\text{CO}_2$ .

Несомненное воздействие CO и  $\text{CO}_2$  на объемную часть реакции доказывается их влиянием на спектр разряда, о чем уже упоминалось в первом сообщении.

Из сравнения спектров можно видеть, что введение CO и  $\text{CO}_2$  заметно уменьшает общую интенсивность спектра; это указывает на то, что эти вещества являются потребителями энергии электронного газа, которую они впоследствии как-то передают азоту.

Наиболее сильно нарушаются интенсивность и структура полос 1-й положительной группы азота (с переходом  $9,34 - 8,2 = 1,14$  V) и возбужденных ионов азота (с переходом  $19 - 15,8 = 3,2$  V). Из этого можно заключить, что особенно интенсивный обмен энергией у молекул CO и  $\text{CO}_2$  идет именно с этими формами возбужденного азота

### Обсуждение результатов

Резюмируя общий результат нашего исследования, изложенного в 1-м и 2-м сообщениях, мы можем констатировать, что окисление азота в тлеющем разряде доступно влиянию по трем основным механизмам, характерным для химического процесса: путем гетерогенного (поверхностного) катализа [электронно-ионный (рекомбинационный) катализ на стенках], путем гомогенного катализа (каталитическое действие влаги на окисление азота в азотной и кислородной области, повидимому, обязанное промежуточной диссоциации  $\text{H}_2\text{O}$ -молекул на свободные гидроксилы), путем химической индукции [при совместном окислении азота и окиси углерода, молекулы которой, а также и  $\text{CO}_2$ , судя по спектрам, входят в интенсивный обмен энергией с возбужденными молекулами ( $1^+$ -группы) и с возбужденными ионами азота ( $1^-$ -группы)].

Наиболее значительным по своему влиянию является гетерогенно-каталитический фактор, который и составлял в основном предмет нашего изучения. Его значение при этой реакции (вероятно, также и при многих других) настолько велико, что в области совсем малых давлений реакция электрического окисления азота, вероятно, уже целиком обязана рекомбинационному катализу на стенках.

Наблюдаемые величины гомогенно-каталитического и индуктивного эффектов значительно меньше. Однако пока еще преждевременно оценивать предельные значения этих эффектов. Этот вопрос нуждается в дальнейшем изучении.



## Выводы

1. В настоящей статье уточнен предложенный в предыдущей статье механизм стеночного катализа. Показано, что он обязан созданию на стенках разрядной трубки подстилки из адсорбированных электронов, на которой, в свою очередь, адсорбируются молекулы кислорода в виде отрицательных ионов.

Каталитическое окисление азота на стенках представляет рекомбинацию положительных ионов азота с адсорбированными отрицательными ионами кислорода.

2. Изложен результат экспериментального определения поверхностной рекомбинации путем измерения потенциалов зажигания, произведенного Кобозевым, Старостиним и Морозовым в условиях, близких к окислению азота в тлеющем разряде. Показано, во-первых, что величина поверхностной рекомбинации (60—80%) достаточна, чтобы объяснить величину поверхностного эффекта (60%), и, во-вторых, что зависимость величины поверхностной рекомбинации от диаметра трубки и давления повторяет эту же зависимость для поверхностного окисления азота.

3. Высказано предположение, что при еще меньшем давлении (например в электронных трубках) реакция уже почти целиком идет на стенках, вследствие чего начало реакции, обычно отвечающее ионизационному потенциалу, должно быть отнесено не к объемному, а к поверхностному процессу ионной рекомбинации.

4. Приведены соображения, показывающие, что поверхностные процессы в разрядах должны играть роль и при других реакциях, при образовании озона, окислении сернистого газа, синтезе аммиака и пр., причем селективное отравление поверхностного процесса водой и другими полярными молекулами может явиться общим способом разделения объемной и поверхностной реакций.

5. Установлено, что наряду с отравляющим действием на стеночный процесс водяные пары способны оказывать положительное каталитическое действие на объемную реакцию. Это действие наиболее отчетливо проявляется в кислородной области и, видимо, обязано действию свободных гидроксидов.

6. Показано, что введение в газ добавок CO (или CO<sub>2</sub>) вызывает заметное усиление окисления азота, что обязано, по видимому, индуктивному окислению азота и окиси углерода. Это активирующее действие окиси углерода и углекислоты на объемную реакцию находит ясное отражение в спектрах разряда.

7. В качестве общего итога работы сформулирована возможность влиять на реакцию с помощью трех, основных для химического процесса, механизмов: гетерогенного катализа, гомогенного катализа и химической индукции.

Москва

Государственный университет  
Лаборатория неорганического катализа

Поступило в редакцию  
9 апреля 1938 г.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Коновалова и Н. И. Кобозев, Журнал физич. химии, **12**, 521, 1938.
2. Н. И. Некрасов, Журнал физич. химии, **8**, 736, 1936.
3. Виллей, Nature, **138**, 1054, 1936.
4. Энгель и Штенбек, Физика и техника электрического разряда в газах, т. 2, стр. 57.
5. Еремин, Богомоллов, Кобозев и Васильев, Журнал физич. химии, **9**, 33, 1938.
6. Васильев, Кобозев и Еремин, Журнал физич. химии, **7**, 619, 1936.
7. Кобозев, Васильев и Еремин, журнал физич. химии, **9**, 45, 1938.
8. Scheuer, Z. Elektrochem., **11**, 35, 565, 1905.



## ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СООБЩЕНИЯ И ДИСКУССИЯ

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЕВ (ПЛЕНОК) НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ — ЖИДКОСТЬ

П. Ф. Похил

Прочность на сдвиг мономолекулярных пленок, как известно, обусловлена образованием мыла жирной кислоты и поливалентных ионов. Нами разработан сейчас метод измерения предела упругости пленок, обладающих прочностью на сдвиг, полученных на границе раздела жидкость — жидкость. Для этого мы воспользовались прибором Райдила, с помощью которого можно непосредственно измерять прочность пленок на сдвиг.

Действие этого прибора заключается в следующем: под водой, на поверхности которой нанесена пленка, вращается диск. При закручивании жидкости диском пленка подвергается растягивающему усилию на разрыв. Для наблюдения и измерения величины сдвига — растяжения, когда еще предел упругости пленки не превзойден, на пленку наносятся пылинки твердого вещества и с помощью микроскопа, снабженного окуляром со шкалой, производится отсчет пути, пройденного пылинкой при закручивании воды диском. При остановке диска пылинка должна возвратиться на свое начальное место.

Интересующую нас величину можно рассчитать по формуле

$$\mu = - \frac{\Omega \eta}{8 \delta h} (r^3 - a^2 r),$$

где  $\mu$  — модуль упругости,  $\Omega$  — угловая скорость диска,  $\eta$  — вязкость воды,  $h$  — глубина погружения диска (в воду),  $a$  — радиус диска,  $\delta$  — смещение пылинки,  $r$  — радиус пылинки.

В качестве второй жидкой фазы (вместо воздушной) мы пользовались очищенными (перегонкой и аэрогелем) керосином или бензином, которые насыщались веществом пленки при температуре опыта. Затем тонкий слой керосина наносился на воду, содержащую определенное количество металлических ионов, и производился опыт, описанный выше.

Полученные нами результаты по измерению прочности на сдвиг пленок миристиновой и пальмитиновой кислот на границе раздела вода — керосин того же порядка, что и на границе раздела вода — воздух, т. е.  $\sim 10$  дин/см.

С помощью этого метода можно попытаться количественно исследовать ряд интересных явлений на границе раздела жидкость — жидкость, как в области получения эмульсий, так и особенно в области биологических явлений, где пленки играют значительную роль.

Поступило в редакцию  
16 ноября 1938 г.



## НОВЫЙ МЕТОД ПОГЛОЩЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ И ГАЗОВ ЖИДКОСТЯМИ

Г. П. Лучинский

Известно, что аэрозоли не способны поглощаться при пропускании их через соответствующие поглотительные жидкости. Так, например, сернокислотный туман и дым фосфорного ангидрида не поглощаются при пропускании их через воду или даже раствор щелочи, дымы окисей металлов ( $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $CaO$ ,  $CdO$ ,  $Fe_2O_3$  и др.) не поглощаются растворами кислот и т. п. Вследствие этого для поглощения аэрозолей непригодны обычные методы поглощения газов жидкостями, т. е. барботирование и орошение. Следует отметить, что некоторые газы, медленно растворимые или медленно-реагирующие, ведут себя подобно аэрозолям. К таким газам относятся, например, окислы азота, которые количественно не поглощаются при пропускании их через перекись водорода, серную кислоту, растворы щелочей, нодистого калия и др.

Учитывая неудобство применения в некоторых случаях для поглощения аэрозолей методов механической, термической и электрической преципитации, в химической лаборатории Института охраны труда были поставлены работы по изысканию жидкостного метода поглощения аэрозолей. В результате было обнаружено, что аэрозоли могут количественно поглощаться при пропускании их через слой жидкостной пены. При этом аэрозоль проходит через два слоя: сначала через нижний слой пенящейся жидкости и затем через верхний слой собственно пены. Следует отметить, что уже диозоль (пенящаяся жидкость) способен к поглощению аэрозоля, но главная роль принадлежит лиогелю воздуха (т. е. собственно пене).

Поглощающее действие пены обуславливается тем, что пузырек аэрозоля находится заключенным между пленками жидкости сравнительно долгое время, что может повести к частичному оседанию аэрозоля, и если при этом в пузырьке аэрозоля будут возникать вихревые движения, то частицы осядут целиком. Вихревые же движения могут возникнуть, когда пленка лопаётся, а также если будет обеспечено периодическое изменение линейной скорости просасываемого аэрозоля, что достигается определенной формой сосуда.

Образование пены, способной улавливать аэрозоль, достигается прибавлением к поглотительной жидкости специальных пенообразующих веществ и применением для поглощения прибора, в котором газ, содержащий аэрозоль, проходит через пористую пластинку и затем движется по колонне, сечение которой периодически изменяется. Такая форма прибора обеспечивает образование в колонне устойчивой пены. Опыт показал, что таким способом целиком поглощаются такие аэрозоли, как кислотные туманы, дымы аммонийных солей и др., а также такие медленно поглощаемые газы, как окись и двуокись азота.

На основании этого принципа поглощения в химической лаборатории Института охраны труда мною разрабатываются — способ количественного определения аэрозолей и совместно с К. А. Юдиным — способ очистки воздуха от аэрозолей.

Указанный метод поглощения может быть положен в основу способа очистки воздуха от медленно-поглощаемых газов и комбинации их с аэрозолями, например окислов азота с сернокислотным туманом и др.

Московский институт охраны труда  
Отдел — Химический отдел

Поступило в редакцию  
28 июля 1938 г.

Техн. редактор В. С. Григорьев

Сдан в производство 3/II 1939

Подписан к печати 21/V 1939

Уполн. Главлита РСФСР № А—776

Тираж 2 500 экз.

Объем 9½ п. л. 64 000 зн. в п. л. Формат 70×108 АНИ № 2032 Заказ № 175.

18-я типография треста «Полиграфкнига», Москва, Шубинский пер., 10.