

А.Б. Шехтер

Химические реакции в электрическом разряде

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А11

А11 **А.Б. Шехтер**
Химические реакции в электрическом разряде / А.Б. Шехтер – М.: Книга по Требованию,
2024. – 152 с.

ISBN 978-5-458-58681-8

ISBN 978-5-458-58681-8

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг — не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель — вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания — решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ции. Эти работы впервые дали реальное представление о возможных элементарных стадиях сложного процесса в разрядной трубке.

Работы Франка и Герца, Линда, Ленарда и др. заложили, таким образом, базис для научного изучения химических процессов, протекающих в разряде.

Эти успехи смежных областей сделали впервые возможным перенесение разрядной техники на более сложные системы, причем и в этом случае инициатива шла из химической промышленности, ищущей в прямом воздействии электроразряда на газы и органические жидкости принципиально новых путей химической технологии. Впервые, наряду с поисками новых активных форм, разряд стали привлекать к обычным химическим реакциям, осуществляемым обычно термическим или каталитическим путем. Существенные успехи в этом направлении принесли работы Фишера и Петерса, Линда и др. Намечившиеся здесь технические перспективы, как это уже имело место для озона, вызвали значительное усиление работ более теоретического порядка, поиски новых методов изучения системы во время разряда, а также исследования по механизму явления (работы Брюэра и его сотрудников).

Пока нет еще оснований говорить об „электрохимии газов“, могущей в технологическом отношении стать в будущем рядом с электрохимией электролитов. В разряде неизбежные непроизводительные потери энергии несравненно более значительны, чем при электролизе (в других отношениях разряд в газах имеет ряд специфических преимуществ), но было бы очень удивительно, если бы на этом пути не открылось множества практически интересных возможностей; поэтому понятен широкий интерес к вопросу у нас и за границей. Для нас это особенно интересно в связи с наличием мощных электростанций (Днепрогэс, Волгострой) и общим развитием энергетики

народного хозяйства во второй пятилетке, что и вызвало за последние два года постановку работ в этом направлении в различных теоретических и прикладных институтах нашего Союза.

Однако постановка этих работ упирается, кроме новизны вопроса и отсутствия у нас какого-либо опыта в этом направлении, также и в отсутствие обзорной или монографической литературы по этому вопросу. Поэтому автор считал своевременным собрать обширный и часто противоречивый материал, разбросанный в специальных журналах, и дать сводку основных данных. Отсутствие обзоров и монографий чрезвычайно затрудняет эту задачу, и поэтому неизбежны пропуски и упущения.

Еще существенней трудности, связанные со слабостью и малой разработанностью теории. В силу этого пока можно только догадываться об общих закономерностях и движущих факторах процессов, обуславливающих получаемые результаты. Во всех сколько-нибудь сложных системах имеющиеся данные получены чисто эмпирическим путем и теоретически очень мало осмыслены. Поэтому у автора были две возможности: или ограничиться теоретически освоенными и понятными случаями и оставить за бортом 90% всех данных по реакциям в разряде в собственном смысле слова, или попытаться наряду с немногочисленными „чистыми системами“ охватить также и результаты, полученные эмпирическим путем.

При современном состоянии вопроса нам показалось более правильным пойти по второму пути.

Вопросу об активном водороде и активном азоте сознательно уделено места гораздо меньше, чем они того заслуживают и по теоретическому и по практическому своему значению. Сделано это потому, что об этих двух веществах (но и только о них) имеются прекрасные обзорные статьи (Бонхефера и Кнезера), к тому же переведенные на русский язык. Кроме этого, в главе

о технических приложениях очень кратко изложено получение озона и окисление атмосферного азота, сведения о которых можно найти в учебниках электрохимии.

В главе о реакциях при электронном и ионном ударе не затронуты работы по разложению твердых веществ (Меллер и др.) и взрывчатых веществ (Калльман и Шренкель), стоящие несколько в стороне от основного предмета изложения.

Отметим еще, что по новейшим данным в приводимые в книжке цифры для энергетических уровней молекулы азота следует внести существенные поправки в виду более точного определения энергии диссоциации молекулы азота ¹²⁶.

А. Шехтер.

ГЛАВА I.

ГАЗОВЫЙ РАЗРЯД.

Разряды делятся на самостоятельные (при которых ионы и электроны образуются в результате ударной ионизации, * без воздействия внешних ионизирующих агентов) и несамостоятельные, требующие для своего поддержания внешних агентов (освещение катода ультрафиолетовыми лучами, бомбардировка газа α -частицами и т. п.). Мы будем рассматривать только самостоятельные разряды. Самостоятельный разряд известен в следующих основных формах: тихий, тлеющий и дуговой.

1. Виды разряда.

Тихий разряд характеризуется несущественной ролью объемных зарядов и малой плотностью тока; поле в тихом разряде определяется в основном только формой и расположением электродов. Из отдельных форм тихого разряда, с которыми нам чаще всего придется встречаться при изучении реакций в разряде, назовем здесь различные виды короны и разряд в сименсовских трубках.

Для коронного разряда характерно резко неоднородное поле. Часто одним из электродов служит тонкая проволока, натянутая по оси трубки, и градиент может быть очень велик у внутреннего электрода и ничтожен

* Благодаря космической радиации и радиоактивному излучению земной коры в газе всегда существует необходимое для осуществления разряда начальное количество ионов.

в остальных частях. Энергия, отдаваемая током в разряд, при коронном разряде растет с частотой тока. Но даже при 20 000 периодах она достигает в приборах обычного типа лишь 10 — 20 ватт.

При изучении химических реакций очень часто приходится встречаться с разрядом в сименсовской трубке (типа озонатора). Сименсовская трубка (рис. 1) состоит

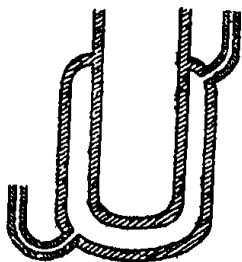


Рис. 1. Трубка Сименса.

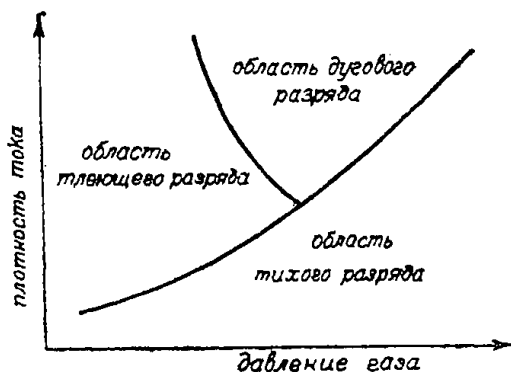


Рис. 2. Диаграмма различных видов разряда в зависимости от давления газа и плотности тока.

из двух впаянных друг в друга (обыкновенно стеклянных) трубок, причем внешняя стенка внешней и внутренняя внутренней трубок выложены проводящей обкладкой. К обкладкам прикладывается напряжение, и при этом во внутреннем пространстве между трубками, в котором и проводится реакция, индуцируется поле. Поэтому сименсовская трубка работает только от переменного тока.

При повышении силы тока тихий разряд может перейти в тлеющий, в котором объемные заряды вызывают особое своеобразное „искажение“ поля. Тлеющий разряд характеризуется наличием особого свечения. При еще большем увеличении силы тока электроды начинают раскаляться от бомбардировки быстрыми ионами, и тлеющий разряд постепенно переходит в дуговой разряд с горячим катодом.

2. Тлеющий разряд.

Наиболее интересен по своей структуре тлеющий разряд. Свечение в нем не равномерное, имеется определенное чередование светлых и темных мест. Сразу около катода, окруженного слабым „катодным“ свечением, идет кружково темное пространство, которое переходит в так называемое отрицательное свечение. Далее идет фарадеево темное пространство, за которым начинается положительная колонна, доходящая до самого анода. Наибольшее падение потенциала наблюдается в кружковом темном пространстве (катодное падение потенциала); в положительной же колонне — всюду постоянный градиент (рис. 3).

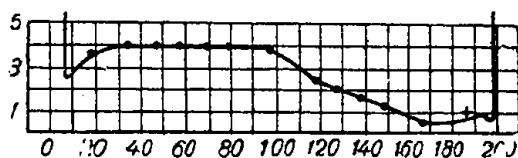
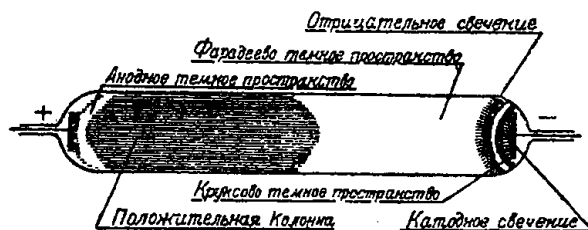


Рис. 3. Изменение силы поля в разрядной трубке при тлеющем разряде.

Ширина катодного темного пространства, катодного свечения и фарадеева пространства зависят от давления газа в трубке, длина же положительной колонны зависит лишь от расстояния между катодом и анодом. Поэтому, отдаляя анод, можно сколь угодно удлинить положительную колонну. Можно ожидать, что именно благодаря этому свойству положительной колонны, ее удастся использовать для проведения реакций, хотя, как правило, реакции протекают быстрее в катодных частях.

Происхождение и механизм отдельных частей тлеющего разряда можно кратко пояснить следующим образом.

Электроны, вырывающиеся из катода под влиянием удара об него положительных ионов, ионизуют молекулы газа. Положительные ионы создают около катода положительный объемный заряд, который с отрицательным зарядом на поверхности катода образует двойной слой. Так создается катодное падение потенциала. Электроны набирают в поле вблизи катода настолько большую скорость, что, во-первых, вероятность возбуждения ими газа делается очень малой (очень быстрые электроны меньше возбуждают и ионизуют газ, чем более медленные, как это было показано, например, в работе Юза и Клайна⁶⁾); во-вторых, вероятность рекомбинации ионов тоже очень мала. Поэтому электроны пролетают некоторое пространство перед катодом, не вызывая свечения (крурково темное пространство). Далее следует область с очень слабым полем и большой концентрацией электронов, где возможна рекомбинация ионов и электронов и ионизация встречных молекул газа (отрицательное свечение). За этой областью следует пространство, в котором концентрация электронов уменьшается; вероятность ионизации здесь мала и сила поля при этом возрастает (фарадеево темное пространство). Медленные электроны набирают в поле некоторую энергию и, долетев до положительной колонны, уже делаются способными вызывать ионизацию, а медленные вторичные электроны, возбуждая молекулы газа, могут вызывать свечение (положительная колонна). Итак, мы видим, что наибольшая ионизация и наибольшее число эффективных столкновений имеют место в области отрицательного свечения. Как будет показано ниже, химические реакции обычно быстрее всего протекают именно в этой области.

Падение потенциала между катодом и отрицательным свечением, так называемое катодное падение потенциала, сосредоточено главным образом в узкой области около катода. Величина его — порядка 200 — 300 V—

зависит от материала электродов, от природы газа в разрядной трубке и т. п.

В смеси газов величина катодного падения меняется, если в этой смеси протекает химическая реакция, и катодное падение в случае реагирующей смеси больше, чем в случае нереагирующей (Гюнтершультце). По характерному „горбу“ в распределении потенциала около катода можно судить о том, протекает ли реакция в смеси в разряде. Благодаря наличию таких горбов Гюнтершультце⁷ и полагает, что в разряде образуются такие необычные соединения, как $\text{He} - \text{O}_2$ или $\text{He} - \text{Ag}$.

В отношении химических реакций в разряде следовало бы обратить внимание на положительную колонну, которой, как уже было сказано, можно придать любую длину.

3. Конденсированный разряд.

Естественно, что существеннейшим фактором при возбуждении химических реакций являются быстрые электроны и ионы. При ограниченной плотности тока в разрядной трубке падение потенциала при тлеющем разряде не превышает нескольких сот вольт (около 300 V в области катодного падения потенциала и около 50 V на сантиметр длины в положительной колонне).

Иногда для химической реакции выгодно хотя бы на короткие промежутки времени создать в трубке большие напряжения и плотности тока. Для этого пользуются „конденсированным“ разрядом, включая в схему емкость (рис. 4). Так например, образование атомов азота идет только в кон-

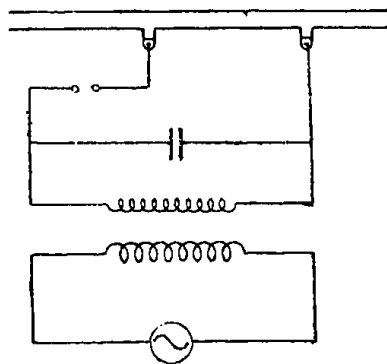


Рис. 4. Схема включения при конденсированном разряде.

денсированном разряде, в котором, регулируя емкость и напряжение, а тем самым и частоту разрядов конденсаторов, можно на короткие промежутки времени получать очень большие токи.

4. Прохождение электронов и ионов через газ.

Для понимания явлений в газовом разряде большую роль сыграли работы Франка и Герца, Ленарда, Тоунсенда и др. по явлениям при прохождении электронов и ионов через разреженные газы.

При столкновении быстрых заряженных частиц с молекулами газа в той или иной форме может происходить передача энергии от быстрых частиц к атомам и молекулам, в результате чего эти последние переходят в новые, более богатые энергией состояния: возбужденные атомы и молекулы, атомные или молекулярные ионы, молекулы, диссоциированные на атомы.

В зависимости от энергии электронов столкновения их с частицами газа могут иметь различный характер — упругий или неупругий. Пока энергия электронов ниже некоторой определенной, характерной для данного газа величины (критический потенциал), столкновение остается упругим, т. е. электроны только отражаются от молекул, происходит диффузия электронов (т. е. размытие очертаний пучка электронов) и уменьшение интенсивности пучка (Ленард). Приблизительно интенсивность

пучка спадает по экспоненциальному закону: $I = I_0 \cdot e^{-\frac{x}{\lambda}}$, где x — длина пройденного пути и λ — длина свободного пути электрона в газе. При упругом ударе электрон теряет лишь очень незначительную часть своей энергии, вычислить которую можно, перенеся на столкновения электронов с частицами газа законы упругого удара шаров. Как известно, при столкновении быстрых упругих частиц с медленными быстрые частицы теряют долю