

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ АЗОТА И КИСЛОРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ ОКСИ АЗОТА В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ I

В. Н. МЕЛЕНЕВСКИЙ, И. А. ТИХОМИРОВ, Ю. Г. БАСОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета).

Химические реакции в условиях электрических разрядов для изотопов одного и того же элемента протекают с различной вероятностью, достаточной, чтобы этот эффект можно было установить. Так, в работах [1, 2, 3, 4, 5] было показано, что при синтезе озона в тихом разряде происходит заметное разделение изотопов кислорода. Отмечается также [6], что в тлеющем разряде фракционируются водород и дейтерий.

Целью настоящей работы является установление и исследование изотопных эффектов для азота и кислорода при синтезе окиси азота в дуговом разряде.

Экспериментальная часть

Описание установки. На рис. 1 представлена схема установки, на которой проводились исследования. Азот и кислород из баллонов 1 и 2 поступали в смеситель 3, далее проходили систему осушительных

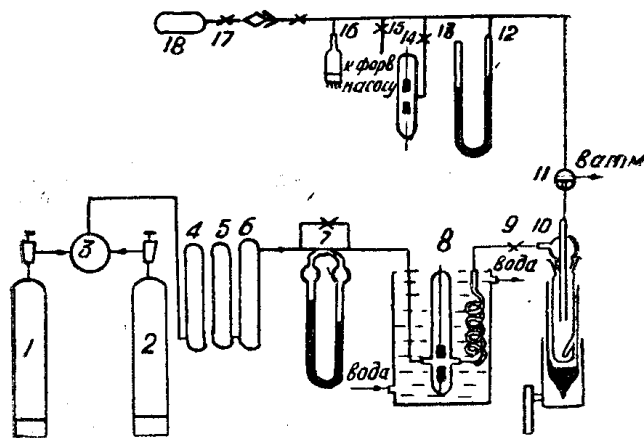


Рис. 1. Схема установки.

колонок 4, 5, 6, наполненных соответственно силикагелем, едким кали и фосфорным ангидридом. Скорость газового потока измерялась реометром 7, относительное содержание азота и кислорода определялось газоанализатором типа ГХП-3М. После осушки газовая смесь поступа-

ла в разрядник 8, образовавшаяся окись азота окислялась до двуокиси и вымораживалась в ловушке 10 при температуре -110°C . Измерение температуры осуществлялось медь-константановой термопарой. Непрореагировавшие азот и кислород через трехходовой кран 11 выходили в атмосферу.

Для определения концентрации окиси азота при различных условиях опытов исследуемая газовая смесь подавалась через трехходовой кран 11 и кран 17 в предварительно откаченную съемную газовую пипетку 18 (объемом 1,5 л), при этом ловушка 10 не охлаждалась. Разрядник выполнен из кварцевого стекла с внутренним диаметром трубки 20 мм. Electroды в виде цилиндров из нержавеющей стали крепились к молибденовым вводам, расстояние между электродами составляло 6 мм. После выхода из зоны разряда нагретый газ охлаждался в спиральном змеевике. Разрядник и змеевик охлаждались проточной водой. Питание разрядника осуществлялось от дугового генератора ДГ-1. Вид разряда — дуга переменного тока низкого напряжения. Мощность разряда определялась калориметрическим методом [7]. При изменении тока разряда от 1 до 4, а мощность изменялась от 27 до 75 вт соответственно. Концентрация NO определялась по обычной методике [8].

На рис. 2 приведена кривая зависимости концентрации окиси азота от удельной энергии при атмосферном давлении для исходной смеси газов 50% O_2 и 50% N_2 . Максимальная концентрация окиси азота [% NO] в смеси, достигнутая в наших опытах, равнялась 2,7 объемных процентов.

Методика проведения опытов и приготовления проб для масс-спектрометрического анализа. Перед началом опыта устанавливались необходимые скорости потоков азота и кислорода. Включение разрядника производилось после того, как рабочий газ полностью вытеснял из системы воздух, при этом трехходовой кран был открыт на атмосферу. После вымораживания в ловушке 10 необходимого количества двуокиси азота кран 9 закрывался. Далее краном 11 соединяли ловушку 10 с остальной системой и производили ее откачку до давления $2 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. Давление в системе измерялось термопарным вакуумметром 18 и ртутным манометром 12. Очищенная двуокись азота размораживалась и переводилась в газообразное состояние. Дополнительный разрядник 14 служил для разложения двуокиси азота на азот и кислород. Electroды разрядника присоединялись к генератору конденсированной искры ИГ-2. Пробы для масс-спектрометрического анализа готовились следующим образом: полученная в процессе дугового разряда и очищенная, как описано выше, газообразная двуокись азота подавалась в разрядник 14 до давления 150—200 мм рт. ст., где происходило ее разложение на азот и кислород. Азот и кислород через кран 17 и шлиф (этот шлиф обеспечивал также присоединение съемных газовых пипеток для определения концентрации окиси азота) отбирались в предварительно откаченную стеклянную ампулу. Ампула затем отпаивалась. Подобная методика для определения изотопного состава азота и кислорода применялась в работах [9] и [10].

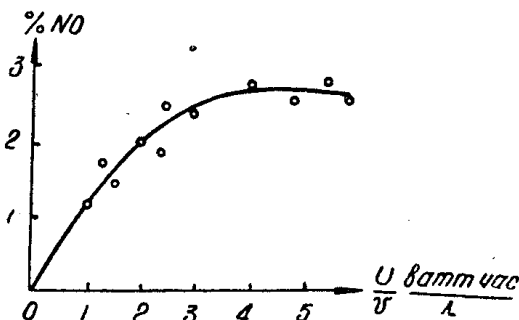


Рис. 2. Зависимость концентрации окиси азота от удельной энергии разряда.

Для проверки того, что при этом не происходило дополнительного изотопного фракционирования, пробы азота готовились и по другой методике [11]: двуокись азота поглощалась раствором перекиси водорода с образованием азотной кислоты. Азотная кислота сплавом Декарда [12] восстанавливалась до аммиака, который затем полностью улавливался 0,5N раствором соляной кислоты. Пробы молекулярного азота для масс-спектрометрического анализа получались действием гипобромита натрия на раствор NH_4Cl в вакуумной установке, описанной в [13]. Результаты изотопного анализа проб, приготовленных из одного образца по различным методикам, оказались одинаковыми в пределах ошибок измерений. Коэффициент разделения изотопов азота и кислорода рассчитывался по формуле:

$$\alpha = \frac{c \cdot (1 - c_0)}{c_0 \cdot (1 - c)}, \quad (1)$$

где c — изотопная концентрация N^{15} или O^{18} в двуокиси азота, а c_0 — концентрация N^{15} или O^{18} соответственно в исходной смеси. В процессе исследования установлено, что двуокись азота обедняется по тяжелому азоту и по тяжелому кислороду в сравнении с исходной смесью. Часть данных по исследованию коэффициентов разделения в зависимости от мощности разряда приведена в табл. 1.

Таблица 1

Ток разряда, a	1	2	3	4
Коэффициент разделения для азота	0,961	0,971	0,958	0,963
Коэффициент разделения для кислорода	0,954	0,950	0,961	0,953
Примечание	Исходная смесь 50 % N_2 и 50 % O_2 , скорость потока 1 л/мин			

Кроме того, при мощности разряда 45 вт была снята зависимость коэффициента разделения при различных скоростях потока через зону разряда, которая представлена на рис. 3 в виде зависимости от удельной энергии.

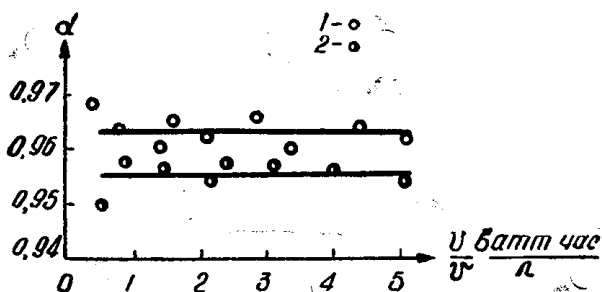


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения от удельной энергии разряда. 1 — коэффициент разделения для азота, 2 — коэффициент разделения для кислорода.

На основании того, что коэффициент разделения практически не зависит от времени, можно сделать заключение о кинетической природе данного изотопного эффекта. Не влияет на величину коэффициента разделения и соотношение между кислородом и азотом: опыты проводились также с

20% O_2 —80% N_2 и 80% O_2 —20% N_2 исходными смесями.

Коэффициент разделения для азота получился равным $0,963 \pm \pm 0,005$, для кислорода $0,955 \pm 0,005$.

В дальнейшем, рассмотрев несколько вероятных механизмов образования окиси азота в дуговом разряде и рассчитав для них теорети-

ческий коэффициент разделения, можно будет, по-видимому, при сопоставлении с экспериментальными данными определить основные элементарные акты, через которые протекает данная реакция, и глубже понять природу этого процесса.

Выводы

1. Установлено, что при образовании окиси азота в разряде происходит ее обеднение по N^{15} и O^{18} по сравнению с исходной смесью, причем изотопное разделение не зависит от удельной мощности разряда и от соотношения азота и кислорода в исходной смеси.

2. Получены значения однократного коэффициента разделения для азота $0,965 \pm 0,005$, для кислорода — $0,955 \pm 0,005$.

3. Сконструирована установка, удобная для определения однократного коэффициента разделения при синтезе окиси азота в дуговом разряде.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, В. К. Коровкин и А. В. Борисов. Ж. физ. хим. Разделение изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона, 33, 1933, 1959.
2. И. А. Семиохин, Г. М. Панченков и В. К. Коровкин. Ж. физ. хим. Разделение изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона, 36, 2561, 1962.
3. В. К. Коровкин, И. А. Семиохин, Г. М. Панченков, Жуй Шичжуан. Ж. физ. хим. Разделение изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона, 35, 1648, 1961.
4. M. Servigne, F. Mahieux, P. Vernotte. Nature, An enrichment of Oxygen in the Isotope Oxygen-18 obtained during an Experiment with Concentrated Ozone, vol. 193, N 4817, 775, 1962.
5. И. А. Тихомиров и В. Н. Меленевский. Ж. физ. хим. Исследование изотопного эффекта при электросинтезе озона по методике Релея, 36, 895, 1962.
6. K. Klusius, E. Schumacher und A. Fischer. Z. physik. Chem. N. F., Das trennrohr, 15, 14, 1958.
7. Е. Н. Ерёмин, С. С. Васильев. Уч. зап. МГУ. Калориметрический метод определения расходов энергии при реакции в разряде, 86, кн. 2, 6, 1946.
8. Я. Б. Зельдович и др. Окисление азота при горении, М.—Л., Изд. АН СССР, 17, 1947.
9. Taylor T. I., Clarke I. C. I. Chem. Phys., Exchange of Nitric Oxide with Water in Nitric Acid as a Means of Concentrating Oxygen-18, 31, 277, 1959.
10. E. U. Monse, W. Spindel, Lois N. Kauder and T. I. Taylor. I. Chem. Phys., Enrichment of Nitrogen-15 by chemical Exchange of NO with N_2O_3 , 32, 1557, 1960.
11. I. I. Brohn and G. M. Begun. I. Chem. Phys., Fractionation between Nitric Acid and the Oxides of Nitrogen, 30, 1206, 1959.
12. Аналитический контроль производства в азотной промышленности, (сборник), М., Гостеххимизд., вып. 2, стр. 74, 1956.
13. Получение и определение меченых атомов, (сборник), М., Изд. ИЛ, стр. 49, 1948.