ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Nr 106 Chemia z.24 1964

IWO POLLO

Katedra Technologii
Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego

O SELEKTYWNYM DZIAŁANIU WYŁADOWAŃ ELEKTRYCZNYCH NA UKŁAD AZOT TLEN - TLENKI AZOTU

Pod koniec XVIII stulecia stwierdzono [1, 2], że przez działanie elektrycznych wyładowań iskrowych na wilgotne powietrze otrzymać można tlenki azotu stwierdzalne analitycznie po roztworzeniu w wodzie jako kwas azotowy.

Ok. 60 lat później w wyładowaniach cichych uzyskano z powietrza produkt o zupełnie innych, choć również utleniających własnościach [3]. Był to ozon. Ta dwoistość działania wyładowań elektrycznych na ten sam substrat nie stanowiła ówcześnie poważniejszego problemu teoretycznego, a raczej stała się podstawą do ugruntowania przekonania, że czynnikiem umożliwiającym syntezę tlenków azotu jest wysoka temperatura wyładowań, podczas gdy w przypadku otrzymywania ozonu dopuszczano możliwość specyficznego działania czynnika elektrycznego. Taki pogląd zdawały się potwierdzać obliczenia termodynamiczne Nernsta [4] i Habera [5]. Ostatni z wymienionych autorów stwierdził jednakże wspólnie z Königiem [6], a niezależnie od nich doszli do analogicznych wyników Briner i Durand [7, 8], że zależność wydajności procesu syntezy tlenków azotu od temperatury wyładowań nie jest zgodna z endotermicznym charakterem NO i że wobec tego również w przypadku syntezy tlenków azotu w wyładowaniach elektrycznych, przynajmniej tych, które zachodzą w niższej temperaturze, odgrywa dominującą rolę czynnik "elektrycznej aktywacji".

Wniosek ten w świetle współczesnych wiadomości o własnościach plazmy nieizotermicznej i termicznej występujących w różnych rodzajach wyładowań elektrycznych znajduje całkowite potwierdzenie, uzasadnione dokładną analizą

maksymalnych uzyskiwalnych na drodze termicznej stężeń tlenków azotu [9,10,11,12,13]. Z wyników tych jednakże płynął wniosek, że ten sam czynnik aktywacji elektrycznej prowadzi zarówno do syntezy tlenków azotu, jak i do uzyskiwania ozonu z powietrza. Przez pewien czas lansowano nawet teorię, zgodnie z którą synteza ozonu stanowi etap w syntezie tlenków azotu w wyładowaniach elektrycznych. Ostatecznym dowodem niesłuszności tego rodzaju teorii jest niedawne stwierdzenie, że obecność tlenków azotu działa hamująco na syntezę ozonu w wyładowaniach cichych [14]. Dowodzi to, że zależnie od formy wyładowań elektrycznych uzyskuje się albo ozon, albo tlenki azotu. Henry [15] wystąpił nawet z tezą, że ozon syntetyzuje się w wyładowaniach, których temperatura nie przekracza 120°C. W temperaturze wyższej następuje już synteza tlenków azotu.

Mając powyższe na uwadze, przeprowadzono szereg doświadczeń w szerokim zakresie parametrów wyładowań elektrycznych i ciśnienia przy zastosowaniu wyładowań: cichych, koronowych, świetlących i łukowych. Jako substrat stosowano we wszystkich przypadkach powietrze.

Produkty reakcji poddawano analizie stwierdzając powstawanie tlenków azotu na podstawie kwaśnego odczynu roztworu wodnego, ozonu zaś na podstawie zdolności utleniania jodku potasowego.

Stwierdzono, że w wyładowaniach tzw. zimnych, a więc cichych i koronowych wyłącznym produktem reakcji jest ozon, w wyładowaniach świetlących natomiast i łukowych tlenki azotu. Fakt ten wiąże się z obserwacją, że w wyładowaniach koronowych szybkość reakcji rozkładu NO jest rzędu zerowego, podczas gdy w wyładowaniach świetlących - rzędu pierwszego.

LITERATURA

[1] Priestley J.: Phil.Trans. 78, 1471 (1788).
[2] Cavendish H.: ib. 75, 372 (1785).
[3] Schönbein C.F.: C.r. 10, 706, (1840).
[4] Nernst W.: Z.Elektrochem. 12, 527 (1906).
[5] Haber F., König A.: ib. 13, 725 (1907).
[6] Haber F., König A.: ib. 14, 689 (1908).
[7] Briner E., Durand L.: C.r. 145, 248 (1907).
[8] Briner E.: J.chimie phys. 12, 526 (1914).
[9] Briner E., Susz B.: Helv.chim.acta 14, 594 (1931).
[10] Briner E., Susz B.: ib. 18, 1468 (1935).
[11] Zeise H.: Phys. Zeitschr. 45, 53 (1944).
[12] Eremin J.N., Malcew A.N. Żurn.fiz.chim. 30, 1179 (1956).
[13] v.Beek Visser E.: J.Chem.Phys. 29, 1358, (1958).
[14] Zabołocki T.W.: Żurn.obszczej chim. 20, 1384 (1950).
[15] Henry L.A.M.: J.Phys.Chem. 34, 2782, (1930).