ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 7, 1968

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.127

НИЖНИЙ ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ В РЕАКЦИИ ФТОРА С ВОДОРОДОМ

А. В. ПАРИЙСКАЯ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ и А. Б. НАЛБАНДЯН

В работе [1] был обнаружен верхний предел воспламенения в реакции газообразных фтора и водорода с небольшими добавками кислорода. Предел имеет форму, характерную для второго предела в цепных разветвленных реакциях. Нам представлялось интересным обнаружить нижний предел самовоспламенения.

Методика экспериментов и результаты

В колбу с впаянным тонкостенным капилляром для термопары при температуре жидкого азота по мембранному манометру набирались сначала водород, а затем фтор. Состав смеси во всех опытах был $F_2 : H_2 = 3 : 1$. Затем сосуд с жидким азотом убирался, и на кривой нагревания, записываемой на потенциометре ЭПП—09, фиксировалась температура воспламенения по разогреву в момент вспышки. Водород для очистки пропускался через ловушку с активированным углем, погруженную в жидкий азот. Фтор перед каждым опытом очищался от кислорода пропусканием через разряд при температуре жидкого азота. Вакуумная установка откачивалась до давления 10^{-5} *мм* рт. ст.

На рисунке 1 показаны пределы самовоспламенения смеси $F_2 : H_2 = 3 : 1$. Кривая 1 отвечает пределу, снятому в кварцевом сферическом сосуде диаметром 6 *см*.

Вследствие плохой воспроизводимости опыты по нахождению предела при каждой температуре приходилось повторять несколько раз. Каждая экспериментальная точка на кривой, есть усредненный результат нескольких измерений.

Вряд ли могут быть сомнения в том, что реакция фтора с водородом является цепной реакцией, протекающей с участием атомов. Более того, результаты работы [1] указывают на цепной разветвленный характер этой реакции, что подтверждается также фактом обнаруженного нами нижнего предела самовоспламенения.

Поскольку, как видно из рисунка. 1, нижний предел лежит в области низких концентраций (соответствующих давлению ~ 1—3 *мм* рт. ст.) и низких температур, можно было думать, что невоспроизводимость опытов связана с тем, что гибель атомов происходит в кинетической области, т. е. эта гибель должна сильно зависеть от состояния стенок реакционного сосуда. Мы постарались, поэтому, перейти в диффузионную область. Это можно сделать двумя способами: 1) повысить давление путем добавления инертного газа и 2) увеличить константу скорости гибели атомов на поверхности за счет соответствующей ее обработки.

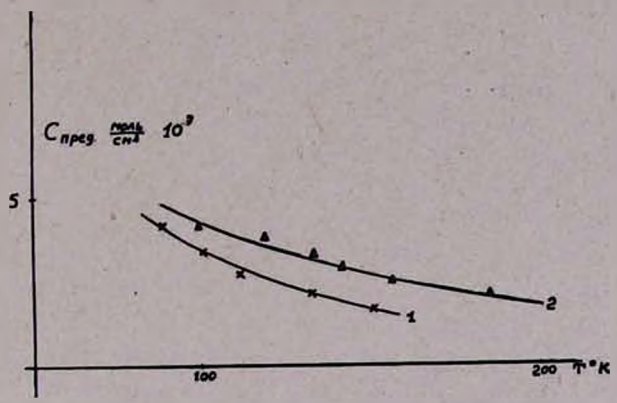

Рис. 1. Пределы воспламенения смеси $F_2 : H_2 = 3 : 1$.
1. Кварцевый сосуд, диаметр 6 *см*. 2 Посеребреный сосуд, диаметр 6 *см*.

К сожалению, нам не удалось снять предел с добавками инертного газа, поскольку в этом случае самовоспламенение происходит при столь низких концентрациях реагентов, что наша экспериментальная методика не позволила нам точно зафиксировать предельные давления. Работа в этом направлении в настоящее время проводится.

Чтобы увеличить константу гибели атомов на поверхности, мы посеребрили поверхность реакционного сосуда. Кривая 2 рисунка 1 отвечает пределу, полученному в сферическом сосуде диаметром 6 *см* с посеребреными стенками. Как видно, предел в этом случае расположен несколько выше, чем в кварцевом сосуде, что свидельствует об увеличении скорости гибели. Тем не менее, воспроизводимость попрежнему осталась плохой.

Если кривые пределов экстраполировать до температуры жидкого азота, то значения предельных концентраций смеси должны быть около $5 \cdot 10^{-7}$ моль/$см^{-3}$. В действительности, нам не удалось зафиксировать самовоспламенения при $T = 77°K$ даже при концентрациях, в несколько раз превосходивших эту величину. Этому факту мы не можем дать объяснения.

Выводы: обнаружены нижние пределы самовоспламенения в системе $F_2 : H_2$.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 16 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова, А. Е. Шилов*, Кинетика и катализ, т. 6, стр. 977 (1965).