ПЛАМЯ АТОМНОГО ВОДОРОДА [1]).

Ирвинг Лэнгмюр.

Если накаливать вольфрамовую проволоку электрическим током в вакууме, то тепло рассеивается почти целиком посредством излучения. Излучаемая энергия возрастает пропорционально абсолютной температуре в степени 4,7. Если в сосуд ввести инертный газ, скажем, азот, или аргон при атмосферном давлении, то значительная часть тепла будет рассеиваться благодаря конвекции и теплопроводности. Эти потери на рассеяние энергии посредством конвекции и теплопроводности можно определить, вычитая из общей затраты энергии ту энергию, которая при той же температуре излучается в пустоте. Этим путем было найдено [2]), что потери на конвекцию и теплопроводность возрастают пропорционально температуре в степени 1,9, вплоть до температур столь высоких как 3 660° *K* (температура плавления вольфрама).

Этот результат находится в прекрасном согласии с теорией конвекции тепла, основанной на предположении, что в непосредственном соседстве с нитью накала тепло передается теплопроводностью.

В случае накаливания вольфрамовой нити в водороде [3]) потери тепла возрастают пропорционально температуре в степени 1,9 лишь до 1700° *K*, а далее растут гораздо быстрее. Например, между 2600° и 3400° *K* потери тепла в водороде при атмосферном давлении растут пропорционально температуре в 5-й степени, а при 55 *мм* давления — даже в 6-й степени.

Ненормальное поведение водорода объясняется тем, что при высоких температурах молекулы водорода диссоциируют на атомы согласно уравнению:

$$H_2 = 2H, \qquad (1)$$

поглощая при этом большое количество энергии. Огромная теплопроводность водорода при высоких температурах (при 3400° *K* в 23 раза

---

[1]) General Electric Review, March, 1926. Перевел С. Н. Ржевкин.

[2]) I. Langmuir. Phys. Rev., *34*, 401, 1912.

[3]) I. Langmuir. Trans. Amer. Electrochem. Soc., *20*, 225, 1911; Journ. Amer. Soc. *34*, 860, 1912.

больше, чем в азоте) имеет своей причиной поглощение энергии от накаленной проволоки диссоциирующими молекулами водорода, а затем выделение этой энергии в более холодном газе при рекомбинации продиффундировавших атомов водорода в молекулы.

Подтверждение той точки зрения, что этот эффект обусловлен образованием именно одноатомного водорода, а не другой какой-либо эндотермической полиморфной формы водорода, например, H_3 (соответственной озону O_3), можно видеть также в том, что потеря тепла нитью накала при высоких температурах значительно сильнее при низких давлениях водорода (50 *мм*), чем при атмосферном давлении. Согласно закону действия масс, степень диссоциации газа на атомы должна быть больше при низких давлениях, чем при высоких, тогда как при образовании молекул, содержащих более, чем два атома, наблюдалось бы обратное явление.

Скоро были получены опытные факты [1]), показывающие, что водород при низких давлениях, будучи приведен в соприкосновение с вольфрамом или платиной при 1300° *K* или более, приобретает совершенно новые химические свойства, которые весьма напоминают свойства водорода в атомной форме.

Было найдено, что металлические окиси [2]) подобные WO_3, CuO, Fe_2O_3, ZnO или PbO_2, находящиеся в сосуде, наполненном водородом, при низком давлении быстро восстанавливаются в металлическое состояние, если вольфрамовая нить, находящаяся в том же сосуде (или в другом, соединенном стеклянной трубкой), нагревается до температуры выше 1500° *K*. Одновременно водород в сосуде постепенно исчезает. Таким образом, атомный водород, производимый нитью накала, может реагировать с некоторыми металлическими окисями при комнатной температуре, тогда как молекулярный водород не обладает этим свойством. Атомный водород может также реагировать при комнатной температуре с кислородом или фосфором (образуя PH_3). Диссоциация водорода накаленной вольфрамовой нитью может быть предотвращена [3]), однако, ничтожным количеством кислорода или водяного пара, если он находится в соприкосновении с проволокой.

Атомный водород имеет также свойство растворяться в платине при комнатной температуре [4]) и вызывает значительное увеличение электрического ее сопротивления. Приводя платиновую проволоку в соприкосновение с кислородом, можно вернуть ее сопротивление к нормальной величине. Количественное изучение потери тепла вольфрамовой проволокой при различных температурах в водороде, осо-

---

[1]) I. Langmuir. Journ. Amer. Chem. Soc., *34*. 1310. 1913.

[2]) Langmuir. Trans. Amer. Electrochem. Soc., *29*. 294—5, 1916.

[3]) I. Langmuir. Journ. Amer. Chem. Soc., *38*, 2271. 1916; Gen. El. Rev. *25*, 445, 1922.

[4]) Freeman. Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 927, 1913.

бенно при низких давлениях, позволяет определить степень диссоциации[1]) и теплоту образования молекулы водорода из атомов. Так как эти опыты были сделаны более тщательно, то данные, касающиеся температуры вольфрамового волоска, вошли в общее употребление. Льюис и Рендалл[2]), а также и другие авторы показали, что третий закон термодинамики дает соотношение между теплом диссоциации и степенью диссоциации.

Посредством этого соотношения и новой температурной шкалы Форсайта и Уорсинга[3]) опытные данные 1914 г. были вновь пересчитаны, и найдена степень диссоциации водорода при различных температурах. Результаты выражаются формулой:

$$\log_{10} k = -\frac{21{,}200}{T} + 1{,}765 \log_{10} T - 9{,}85 \cdot 10^{-5} T - 0{,}256, \qquad (2)$$

где k — константа равновесия, определяемая соотношением

$$k = \frac{p_1^2}{p_2}, \qquad (3)$$

где p_1 — парциальное давление атомного водорода, а p_2 — давление молекулярного водорода в атмосферах. Пусть x есть степень диссоциации водорода, т.-е. доля водородных молекул, распавшихся на атомы. Тогда, если P — общее давление, мы имеем:

$$p_1 = \frac{2Px}{1+x}; \quad p_2 = \frac{(1-x)P}{1+x}, \qquad (4)$$

а константа равновесия k в уравнении (2) будет определяться соотношением:

$$k = 4P^2 \frac{x^2}{(1-x)^2}. \qquad (5)$$

Таблица 1 дает константу равновесия и степень диссоциации при различных температурах, рассчитанную на основании равенств (2) и (5).

Из уравнения (2), применяя уравнения Клапейрона, мы можем подсчитать H — тепло, поглощенное при диссоциации молекулярного водорода (при постоянном давлении)

$$H = 97{,}000 + 3{,}5\,T - 0{,}00045\,T^2. \qquad (6)$$

Эта величина выражена в малых калориях на грамм-молекулу водорода (2,016 *г*).

Теплота реакции при постоянном объеме будет:

$$Q = 97{,}000 + 1{,}5\,T - 0{,}00045\,T^2. \qquad (7)$$

---

[1]) I. Langmuir and Mackay. Journ. Amer. Chem. Soc., *35*, 1708, 1914; *37*, 417, 1915; *38*, 1145, 1916.

[2]) G. N. Lewis and Randall. Thermodynamics. New-York, 1923, p. 470.

[3]) Fors the and Worhing. Astrophys. Journ., *61*, 146, 1925.

ТАБЛИЦА 1.

Темп. T°	K атмосф.	x при 1 атм.	Темп. T°	K атмосф.	x при 1 атм.
300	$2{,}63{,}10^{-67}$	$2{,}56{,}10^{-34}$	3 200	$9{,}78{,}10^{-2}$	0,154
1 000	$5{,}50{,}10^{-17}$	$3{,}71{,}10^{-9}$	3 400	0,256	0,245
1 200	$2{,}48{,}10^{-13}$	$2{,}48{,}10^{-7}$	3 600	0,598	0,361
1 400	$1{,}04{,}10^{-10}$	$5{,}08{,}10^{-6}$	3 800	1,24	0,488
1 600	$9{,}81{,}10^{-9}$	$4{,}95{,}10^{-5}$	4 000	2,56	0,625
1 800	$3{,}42{,}10^{-7}$	$2{,}92{,}10^{-4}$	4 500	10,9	0,855
2 000	$5{,}93{,}10^{-6}$	$1{,}22{,}10^{-3}$	5 000	34,7	0,9469
2 200	$6{,}18{,}10^{-5}$	$3{,}92{,}10^{-3}$	6 000	169,0	0,9884
2 400	$4{,}36{,}10^{-4}$	$1{,}04{,}10^{-2}$	7 000	649	0,9969
2 600	$2{,}30{,}10^{-3}$	$2{,}40{,}10^{-2}$	8 000	1500	0,4987
2 800	$9{,}58{,}10^{-3}$	$4{,}83{,}10^{-2}$	9 000	3030	0,9993
3 000	$3{,}30{,}10^{-2}$	$9{,}03{,}10^{-2}$	10 000	5000	0,9996

Теплопроводность водорода.

При диссоциации водорода его теплопроводность сильно возрастает. Рассмотрим закон, определяющий потерю тепла в водороде при незначительной диссоциации. Автором показано, что в этом случае потеря тепла через теплопроводность и конвекцию телом температуры T_2, в газе температуры T_1 будет

$$W_c = S(\Phi_2 - \Phi_1), \tag{8}$$

где W_c выразится в ваттах; S есть фактор, зависящий только от формы и размеров охлаждающегося тела и относительной толщины окружающего слоя газа, но не зависящий от температуры. Количества Φ_2 и Φ_1 выражаются следующим образом:

$$\Phi = \int_0^T k\,dT, \tag{9}$$

где k — коэффициент теплопроводности.

Для высоких температур в водороде мы имеем приближенно $\Phi_2 = 1{,}06{,}10^{-4} T^{\frac{3}{2}}$ и $\Phi_1 = 0{,}3$ ватта на см при 300°.

Диссоциация водорода увеличивает количество тепла, отнимаемого от накаливаемого тела, на величину

$$W_D = SDQ_1c, \qquad (10),$$

где S — тот же фактор формы, D — коэффициент диффузии водородных атомов через молекулярный водород, Q_1 — тепло, развивающееся (в ватт-секундах), когда 1 *г* водородных атомов соединяется в молекулы; c — концентрация (выраженная в граммах на *см*³) атомного водорода при температуре T_2.

Было найдено, что

$$D = 0{,}00214\ T_2^{\frac{3}{2}} \qquad (11).$$

Из уравнения (7) мы видим, что при температурах в 2000—3000° K, Q_1 приблизительно равно 49,000 кал. или 205 000 ватт $\times$ сек.

$$c = \frac{0{,}0244}{T_2} \cdot \frac{Px}{1+x}. \qquad (12)$$

Подставляя эти величины в (10), мы получаем:

$$W_D = 10{,}7\ S\sqrt{T_2}\ P \cdot \frac{x}{1+x} \qquad (13)$$

(W_D — в ваттах, P — в атмосферах и S в *см*).

При $T_2 = 3600$ и одной атмосфере $x = 0{,}361$ и $W_D = 170\ S$, тогда как из уравнения (8) для этой температуры мы имеем $W_c = 22{,}4\ S$. Таким образом, теплоотдача в водороде между 3600 и 300 возрастает в 8,6 раза благодаря наличию диссоциации. При 5000 увеличение теплоотдачи будет приблизительно в 11 раз.

Дуга в водороде при низком давлении.

Пытаясь получить Бальмеровский спектр водорода без наложения вторичного спектра, Р. Вуд[1]) построил очень длинную разрядную трубку небольшого диаметра, через которую он пропускал в атмосфере влажного водорода при 0,5 *мм* давления ток в 20 ампер. Он наблюдал при этом ряд замечательных явлений. Короткие кусочки вольфрамовой проволоки, внесенные в область разряда, сильно накаливались, тогда как тонкая стеклянная нить, или платиновая проволока, в том же положении не нагревалась сколько-нибудь значительно. При высушивании водорода пятиокисью фосфора появлялся сильный вторичный спектр (принадлежащий молекулярному водороду), а Бальмеровский спектр (принадлежащий атомному водороду) почти исчезал. Накаливания вольфрамовой проволоки в сухом водороде не наблюдалось.

---

[1]) R. W. Wood. Proc. Roy. Soc., *102*, 1, 1922. Phil. Mag. *44*, 538, 1922.

В согласии с проф. Вудом автор предположил, что влажность парализует каталитическое действие сухих стеклянных стенок, ускоряющих обратное превращение атомного водорода в молекулярный. Таким образом, трубка с влажным водородом наполнялась почти чистым атомным водородом и, благодаря диффузии его к поверхности каталитической активной вольфрамовой проволоки, эта последняя нагревалась. Подсчет, основанный на формуле, аналогичной (13), показал, что при давл нии атомного водорода всего в 0,16 *мм* и при 500° было бы достаточно, чтобы поддерживать вольфрамовую проволоку при 2400° *K*.

Эти заключения подтверждаются наблюдениями Вуда: стенки трубки только слегка нагреваются во влажном водороде, тогда как в сухом водороде нагревание весьма сильно. Вольфрамовая проволока нагревается докрасна даже в боковой трубке (5 *мм* диаметром) на расстоянии 4 *см*. от разрядной трубки, что указывает на способность водородных атомов диффундировать в сравнительно больших количествах из области разряда

На основании изложенного автору пришла мысль о возможности получения более высоких концентраций атомного водорода, создавая мощную вольтову дугу между вольфрамовыми электродами в водороде при атмосферном давлении и выдувая атомный водород из дуги посредством струи водорода.

Дуга в водороде при атмосферном давлении.

Изучение дуг в различных газах между вольфрамовыми электродами началось в лаборатории General Electric C° уже несколько лет тому назад [1]). Дуга в водороде выделяется по причине большого падения напряжения и малого поперечного сечения. Дуга постоянного тока при 10 амп. между массивными вольфрамовыми электродами на расстоянии 7 *мм* в водороде при атмосферном давлении, имеет вид резко очерченной яркой красной линии, диаметром около 0,5 *мм*; градиент потенциала составляет 150 вольт на *см*, что, примерно, в 15 раз больше, чем в азоте или аргоне. Это ненормальное поведение водорода было приписано диссоциации, которая является причиной громадного потребления энергии в дуге.

Простой подсчет показывает, что обычная отдача тепла посредством теплопроводности и конвекции без участия диссоциации ни в коем случае не может объяснить столь большого потребления энергии, как 1500 ватт на *см* длины дуги. Расчет показывает также, что потеря тепла через конвекцию не может быть столь велика. Далее, из подсчетов, которые здесь не приводятся, явствует, что между цилиндрами в 0,5 *мм* и 1,5 *мм* диаметром перенос тепла наблюдаемой

---

[1]) G. M. J. Mackay and C. V. Ferguson. Journ. Frankl. Inst. *181*, 209, 1916.

величины возможен путем теплопроводности в чистом атомном водороде при падении температуры с 10 000° до 5 000°. Между цилиндрами 1,5 *мм* и 6 *мм* возможно объяснить перенос тепла диффузией атомного водорода через молекулярный. Объяснить перенос тепла от поверхности цилиндра с диаметром в 6 *мм* к стенкам сосуда оказывается невозможным ни путем теплопроводности молекулярного водорода, ни путем конвекции. Поэтому приходится сделать заключение, что атомный водород передает тепло непосредственно массивным вольфрамовым электродам, что весьма вероятно, так как в опытах Макэя и Фергюсона длина дуги была 7 *мм*, и один из электродов представлял из себя массивный кусок вольфрама диаметром около 15 *мм*. Мы приходим таким образом к заключению, что объяснить отвод большого количества тепла, развивающегося в водородной дуге, возможно лишь близостью массивных вольфрамовых электродов.

Предварительные опыты с пламенем атомного водорода.

Чтобы испробовать возможность выдувания атомного водорода из дуги, была сконструирована дуга переменного тока при силе тока в 20 амп., горящая между двумя вольфрамовыми проволоками в 6 *мм* диаметром, установленными поперек горизонтальной алундовой трубки, диаметра 10 *см*, через которую пропускалась струя водорода. При напряжениях от 300 до 800 вольт можно было поддерживать дугу длиною до 2 *см*. Магнитное поле дуги раздувало ее, так что она принимала веерообразную форму. Железные проволоки 2—3 *мм* в диаметре плавятся в течение одной или двух секунд, если их держать на расстоянии 3—5 *см* над дугой.

Направляя струю водорода из тонкой трубки в дугу, можно выдуть атомный водород из дуги и образовать чрезвычайно горячее пламя. Чтобы поддерживать дугу в устойчивом состоянии, электроды приходится сблизить на расстояние 1—3 *мм*, при чем дуга не удерживается целиком между электродами, но простирается в виде веера на расстояние 5—8 *мм* над электродами. Пламя атомного водорода простирается далеко за пределы дуги. На расстоянии 1 или 2 *см* от дуги легко плавится молибден (температура плавления 2 900°) У края дуги можно расплавить вольфрамовую проволоку (температура плавления 3 660° *K*). Кварц плавится гораздо трудней, чем молибден, откуда следует заключить, что причина быстрого нагревания металлов в пламени атомного водорода обусловлена, частично, их каталитическим действием, ускоряющим соединение атомов водорода в молекулы на поверхности металла.

Применение водорода, при этих условиях, для плавления металлов имеет много преимуществ. Железо может быть сплавлено без загрязнения углеродом, азотом и кислородом. Благодаря сильному восстано-

вительному действию атомного водорода, сплавы, содержащие хром, алюминий, кремний или марганец могут быть расплавлены без применения флюсов и без окисления с поверхности. В пламени атомного водорода могут быть легко расплавлены довольно большие куски окиси алюминия, Al_2O_3, окиси марганца, MgO, или окиси тория, ThO_2. Расплавленные, таким образом, окиси не обнаруживают заметного восстановления в металлы, что, вероятно, происходит по той причине, что образовавшийся при такой высокой температуре металл сейчас же улетучивается.

Техническое развитие метода утилизации пламени атомного водорода является плодом работы многих лиц, среди которых необходимо упомянуть Р. Пальмера и Р. Веймана.

Температура пламени атомного водорода по сравнению с температурой других пламен.

Предположим, что мы могли бы получить атомный водород в сосуде при атмосферном давлении и комнатной температуре и что мы могли бы „сжечь" его, превращая в молекулярную форму в пламени. Какова была бы температура этого пламени, и как сравнить ее с температурой других пламен? Полагая теплоту реакции (на 2 *г* водорода) равной 98 000 калорий и удельное тепло молекулярного водорода (на 2 *г*) равным $6{,}5+0{,}0009\,T$, мы найдем, что теплота реакции достаточна, чтобы нагреть водород до 9 200° *K*.

Подобное же вычисление для кислородо-водородного пламени даст температуру 3 700°, а для кислородо-ацетиленового пламени—7 000° *K*. Конечно, при столь высоких температурах продукты сгорания будут сильно диссоциированы, так что полная теплота реакции не может выделиться, вследствие чего получаемые температуры пламени оказываются гораздо ниже. Для пламени атомного водорода мы найдем:

$$(1-x)\,H_0=[2xC_1+(1-x)\,C_2]\,T,$$

где T — температура пламени, x — степень диссоциации при этой температуре, C_1 и C_2 — средние и удельные теплоты грамм-атома и грамм-молекулы. Путем проб, пользуясь величинами x из таблицы 1, мы найдем, что это уравнение удовлетворяется, если положить $T=3\,990°\,K$ и степень диссоциации $x=0{,}62$. Подобные же вычисления для других пламен, принимая во внимание степень диссоциации водяного пара и углекислого газа, дают для кислородо-водородного пламени $T=3370°$ и $x=0{,}20$ и для кислородо-ацетиленового пламени $T=3\,750°\,K$, при каковой температуре водяной пар оказывается диссоциирован на 38%, а углекислота на 89%.

Эти температуры кислородо-водородного и кислородо-ацетиленового пламени, без сомнения, слишком высоки, так как водород (и,

возможно, кислород) в частично диссоциированных продуктах сгорания при этих высоких температурах должны быть сильно диссоциированы на атомы. Вследствие этого степень диссоциации должна быть также положена выше, чем принято в предыдущих вычислениях. Ошибка этого рода не входит в вычисление температуры пламени атомного водорода. Таким образом, мы приходим к заключению, что пламя атомного водорода значительно горячей как кислородо-водородного, так и кислородо-ацетиленового пламени.

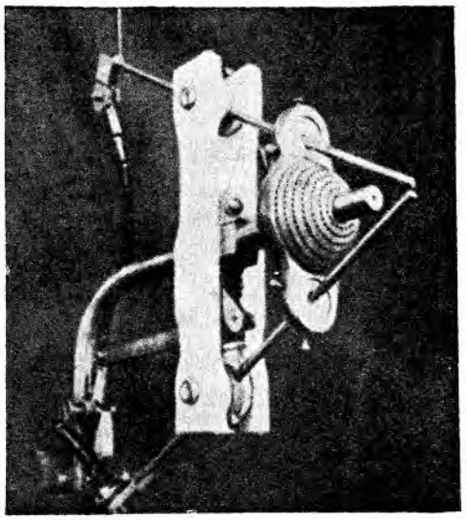

Рис. 1. Горелка для пламени атомного водорода

Есть еще и другой фактор, заставляющий считать температуру пламени атомного водорода значительно выше, чем 4000°, получающиеся из расчета. Именно, атомный водород в момент выхода из дуги находится не при комнатной температуре, как предполагает расчет, а при гораздо более высокой температуре. Условия аналогичны отчасти кислородо-водородному пламени, где оба газа предварительно нагреваются. Таким образом, верхний предел температуры определяется только степенью диссоциации водорода и скоростью, с которою тепло теряется благодаря излучению и соприкосновению с телами низкой температуры.

Рис. 2. Вид пламени атомного водорода.

То обстоятельство, что степень диссоциации водорода на атомы значительно меньше при данной температуре, чем степень диссоциации углекислоты на кислород и окись углерода, является важным фактором, делающим пламя атомного водорода гораздо горячее, чем кислородо-ацетиленовое пламя.

Количество энергии, передаваемой пламенем атомного водорода какой-нибудь поверхности, может быть легко подсчитано по формуле (13).

Предположим, что пламя или струя атомного водорода направлено на плоскую металлическую поверхность, температура которой менее 2 000° и которая катализирует соединение атомов водорода. Таким образом, на поверхности металла концентрация атомов будет практически нуль. На расстоянии 5 *мм* от поверхности предположим степень дис-

Рис. 3. Стальные трубки диаметром один дюйм, сваренные по длине в пламени атомного водорода.

социации 0,50 и температуру 4 000°. Фактор формы в уравнении (15) будет равен площади данной поверхности, деленной на толщину, через которую происходит диффузия. Из этих соображений мы найдем, что энергия, сообщаемая поверхности, равна 450 ватт на $см^2$ в секунду, что на 25 процентов больше, чем количество энергии, излучаемой

Рис. 4.

Рис. 5.

Сплав трубки хромистой стали со стеклом. Сварка в пламени атомного водорода дает чрезвычайно прочное соединение различных металлов. Место сварки может быть растягиваемо, согнуто, скручено или подвергнуто каким-либо иным деформациям без излома.

с поверхности вольфрама при температуре плавления (3 660°). Скорость диффузии атомного водорода оказывается, таким образом, настолько большой, что для быстрого плавления металла не является необходимым, чтобы струя газа приносила атомный водород ближе, чем на 5 *мм* к поверхности металла.

Струя молекулярного водорода в 100 $см^3$ в секунду (при комнатной температуре), будучи превращена в атомный водород при 5 000° ($x = 0{,}95$), способна выделять мощность в 1,6 *кв*. Это число может дать более ясное представление о тех применениях, какие пламя атомного водорода может иметь для плавления и паяния металлов.

Устройство дуги для получения атомного водорода.[1])

Горелка для паяния и сварки посредством пламени атомного водорода изображена на рис. 1 в двух различных формах. Элект-

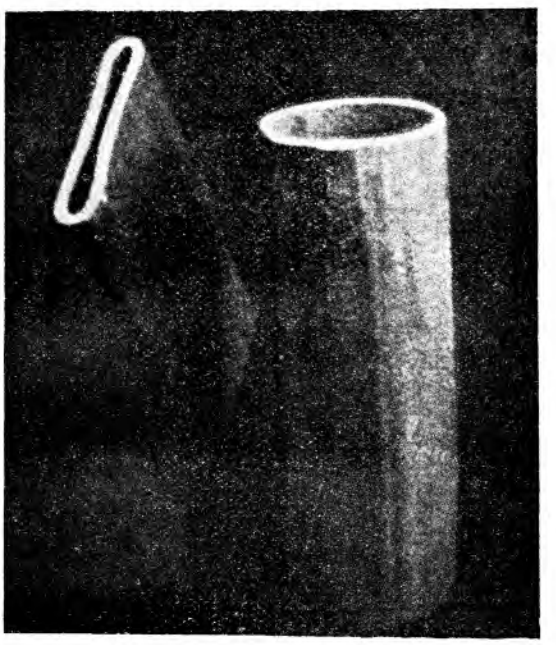

Рис. 6.—Стальная труба, сплющенная после сварки без малейшего излома или трещины по линии сварки. Пламя атомного водорода позволяет сваривать и другие металлы, как, например, медь и сталь, медь и инвар, или сваривать различные сорта стали.

роды, между которыми получается дуга, представляют из себя два вольфрамовые стрежня, стоящие под острым углом; они изолированы

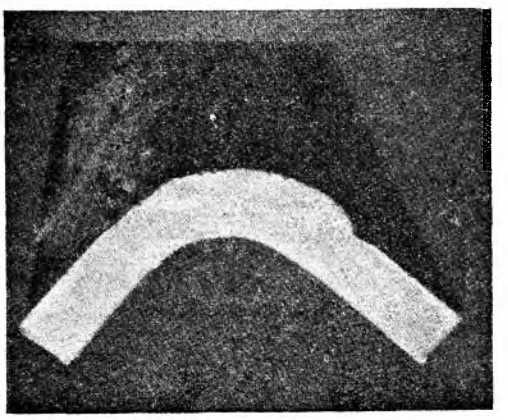

Рис. 7. Стальная пластина, толщиной $^1/_8$ дюйма, сваренная в длину из двух частей и затем согнутая под углом 90°.

[1]) Добавление переводчика.

посредством изоляторов из лавы. Водородная струя направляется как раз на дугу из небольшого отверстия. На рисунке изображено приспособление, позволяющее окружить место сварки атмосферой водорода, который выходит медленным потоком из целого ряда отверстий. Дуга питается переменным током от специального трансформатора с напряжением 400 вольт. Хороший результат дает также дуга постоянного тока при напряжении 250 вольт. Сила тока в дуге от 20 до 70 ампер в зависимости от толщины и массивности свариваемых предметов.

Пламя аналогичное пламени атомного водорода, но менее энергичное, может быть получено также со светильным газом или разложенным при температуре 650° С на составные части аммиаком ($N+H_3$).