

ПЯТЬДЕСЯТ ЛЕТ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ВОДЯНОГО ПАРА НА ГОРЕНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА *

В. А. Бон

Помещение на страницах „Успехов“ статьи, посвященной — на первый взгляд — специальному вопросу нуждается в объяснении. Изучение вопросов горения, в частности механизма газового взрыва, становится актуальнейшей исследовательской задачей. Каждый шаг вперед в нашем познании механизма горения может получить эквивалент в виде многомиллионной экономии для социалистического хозяйства или в виде повышения обороноспособности нашей страны.

Несмотря на солидную уже историю, эта область физической химии все еще далека от периода „зрелости“, еще очень бедна общими руководящими идеями. Решительного перелома здесь следует ожидать от внедрения методов и идей химической физики, освоения ее средствами накопленного эмпирического материала. В отношении экспериментального изучения газовых взрывов мы больше всего обязаны блестящим работам Диксона и его школы. Обзор этих работ и посвящена лекция проф. Бона, — ученика Диксона и виднейшего исследователя процессов горения.

ВВЕДЕНИЕ

Когда Совет Общества предложил мне прочесть эту лекцию вместо моего уважаемого учителя проф. Г. Б. Диксона, чья внезапная смерть 18 сентября 1931 г. унесла от нас блестящего пионера в области изучения горения, я решил посвятить свою лекцию обзору экспериментальных работ последних 50 лет, работ, идущих от его сделавшего эпоху открытия влияния влаги на горение оксида углерода.

* Лекция, прочитанная в Химическом обществе в Лондоне 11 декабря 1930 г. и напечатанная в Journ. Chem. Soc. London (1931), 338 — 361. Перевод А. Соколика.

Ибо, как он часто говорил, „тогда выпустили зайца, который, несмотря на дружное преследование собак, все еще не пойман“.

В своем изложении я буду иметь дело только с принципиальными экспериментальными открытиями, постольку связывая их с различными теориями, предложенными для их объяснения, поскольку этого требует историческая полнота. В данном случае я не беру на себя защиты какой-либо особенной точки зрения. Я постараюсь совершенно объективно описать некоторые факты и продемонстрировать иллюстрирующие их опыты, предоставляя моим слушателям делать из них выводы.

Мой обзор можно разделить на две части: первую, охватывающую период от 1877 до 1900 г., когда имели место только чисто химические теории, и вторую, посвященную физико-химическому подходу к изучению процесса горения, характерному для работ последнего времени.

ЧАСТЬ I

ЧИСТО ХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ

Открытие Диксона (1877—1880 гг.)

В 1873 г. Диксон, получивший классическое образование в Вестминстере, попадает в Оксфорд, где под влиянием покойного Гаркура начинается его научная деятельность. Три года спустя, по предложению же Гаркура, он приступает к проверке эксперимента Бунзена (1853 г.) над взрывами гремучего газа со все возрастающим содержанием окиси углерода. Результаты этих опытов, как считали тогда, противоречили закону действующих масс, провозглашенному Бертолле в 1805 г. и приводили к неправильному выводу, что непрерывное изменение состава газовой смеси вызывает прерывное („per saltum“) изменение скорости реакции, переходящей во взрыв.*

В 1877 г. проверяя работу Бунзена, Диксон случайно пропустил ряд искр через смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$, заключенную при 300 мм в эвдиометре над ртутью, причем газ нахо-

* Annalen, 85, 137 (1853), Bunsen, Gasometrische Methoden.

дился в течение некоторого времени в соприкосновении с едким калием. К его удивлению, смесь не взорвалась даже при повторении опыта.

Полагая, что здесь что-то не ладно в самой окиси углерода, полученной из муравьинокислого магния, он повторил опыты с окисью углерода различного способа приготовления и получил тот же результат. Тогда он сделал предположение, что единственным новым (необычным) условием данного опыта была сухость газовой смеси.

И действительно, прибавив к ней немного водяного пара, он при первой же искре получил взрыв.

При дальнейшем исследовании этого явления он проделал несколько опытов, высушивая газ над фосфорным ангидридом. Высушенная таким образом в течение нескольких дней смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ не взрывалась от ряда последовательных искр катушки Румкорфа даже при атмосферном давлении. Но достаточно было прибавления ничтожных следов водяного пара, чтобы смесь становилась взрывчатой. Это важное открытие было опубликовано Диксоном в докладе Британской ассоциации в 1880 г., * причем им было продемонстрировано три опыта, из которых два будут воспроизведены здесь.

В первом опыте искры проскакивали между двумя платиновыми проволоками через промежуток в 1 мм в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенной над фосфорным ангидридом в течение 8 дней и заключенной в стеклянную трубку (рис. 1а), причем взрыва не было. Во втором опыте искра не давала взрыва в смеси, высушенной таким же образом и заключенной при атмосферном давлении в вертикальной стеклянной трубке (рис. 1б), запаянной внизу, а сверху за-

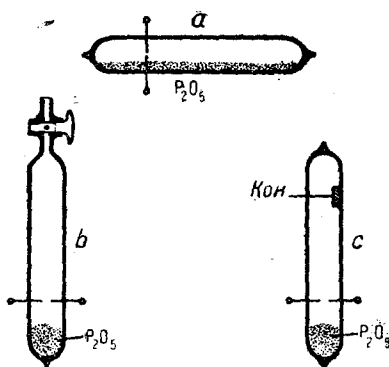


Рис. 1.

* B. A. Reports, 503, 1880.

крытой краном. Но как только через кран впускается капля воды, через несколько минут искра дает взрыв. В третьем опыте в высушенном таким же образом газе, заключенном при атмосферном давлении в запаянной вертикальной стеклянной трубке (рис. 1с), к стенке которой припаян кусочек едкого калия, искра также не дает взрыва.

Но достаточно только снаружи подогреть едкий калий (который при этом выделяет ничтожное количество влаги), как при пропускании искры смесь моментально взрывается.

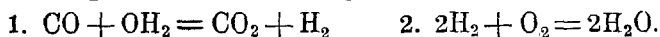
Дальнейшие опыты Диксона (1880—1893 гг.) *

Диксон прежде всего попытался установить, действует ли водяной пар чисто химически или же только, как „третье тело“.

Для этого он пропускал искру в ряд смесей $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенных над фосфорным ангидридом, к которым примешивалось около 1% различных, также высушенных газов. При этом он нашел, что, в то время как все содержащие водород вещества делают газ взрывчатым, другие примеси не дают никакого эффекта:

в то время как HCl дает эффект, CCl_4 не дает					
„	„	„	CH_4	„	C_2N_2 „
„	„	„	NH_3	„	NO „
„	„	„	H_2O	„	SO_2 „
„	„	„	H_2S	„	CS_2 „
„	„	„	C_2H_4	„	„

Отсюда он сделал вывод, что взрываемость смеси окиси углерода с кислородом обусловлена присутствием содержащего водород газа или пара, могущего давать (при горении) водяной пар. Его же действие сводится к роли „передатчика“ кислорода к окиси углерода, ** так что:



В другой серии опытов, проведенных в течение 1880—1884 гг., он сравнил средние скорости распространения пламени между двумя точками, отстоящими друг от друга

* Phil. Trans., 175, 617 (1884); 184, 97 (1893).

** B. A. Reports, loc. cit.

на 1 м, в латунной трубке с внутренним диаметром в 13 мм при атмосферном давлении для смесей различной степени влажности — от „отлично высушенной“ до „насыщенной водяным паром при 35°“ (в последнем случае скорость пламени измерялась при этой же температуре). Опыты показали, что средняя скорость пламени резко возрастает с увеличением содержания влаги:

2CO + O ₂	Влажность в %	Средн. ско- рость пламени в м/сек
Высушенная пропусканием над свежим P ₂ O ₅ . .	—	44
Высушенная пропусканием над бывшим в упо- треблении P ₂ O ₅	—	69
Высушенная пропусканием над конц. H ₂ SO ₄ . .	—	103
Насыщенная водяным паром при 6° C	0,9	125
Насыщенная водяным паром при 8°	1,06	155
Насыщенная водяным паром при 12°	1,34	200
Насыщенная водяным паром при 35°	5,5	226

Впоследствии, в своей бекеровской лекции в Королевском обществе в 1893 г., посвященной „скорости распространения газовых взрывов“, он опубликовал следующие скорости детонации для смесей 2CO + O₂ различной степени влажности:

2CO + O ₂	Влажность в %	Скорость дето- нация в м/сек
Отлично высушенная конц. H ₂ SO ₄ + P ₂ O ₅ . .	—	1264
Высушенная только конц. H ₂ SO ₄	—	1305
Насыщенная водяным паром при 10° C	1,2	1676
Насыщенная водяным паром при 20°	2,3	1703
Насыщенная водяным паром при 28°	3,7	1713
Насыщенная водяным паром при 35°	5,6	1738
Насыщенная водяным паром при 45°	9,5	1693
Насыщенная водяным паром при 65°	24,9	1526
Насыщенная водяным паром при 75°	38,4	1266

Как показали эти опыты (они были подтверждены и другими исследователями), скорость пламени в смеси 2CO + O₂ и до и после детонации возрастает с увеличением степени влажности только до 5,6% концентрации водяного пара. При дальнейшем же увеличении содержания влаги вода действует только как разбавитель. При обсуждении

любой теории, посвященной роли водяного пара, следует помнить об этом важном факте.

Понижение скорости пламени с удалением из газовой смеси влаги можно продемонстрировать на следующем опыте. При зажигании „влажной“ смеси 20% $\text{CO} + 80\%$ воздуха в длинной горизонтальной трубке пламя распространяется очень быстро. Но скорость сразу же резко снижается, если газовая смесь предварительно будет пропущена через 80% серную кислоту, и совсем не воспламеняется от пламени свечи при более интенсивном высушивании 98% серной кислотой.

Открытие Г. Б. Бекера (1883—1902 гг.) *

Исключая опыты со „скоростями детонации“, все описанные выше работы были проведены Диксоном в годы Оксфордского периода его деятельности (1877—1886 гг.) когда (в 1883—1884 гг.) Бекер работал совместно с ним. И для полноты этой части обзора следует упомянуть об открытиях Бекера, в особенности тех, которые относятся к окислению угля. Работая сначала в Оксфордской лаборатории Диксона, а затем самостоятельно в Лондоне, он нашел, что тщательно очищенный древесный уголь, нагретый до-красна в отлично высушенном кислороде, горит очень медленно, без видимого пламени, давая, главным образом, окись углерода; количество же образующейся углекислоты (всегда очень малое) обратно пропорционально степени сухости системы.

Если, например, после недельной сушки над фосфорным ангидридом в продуктах горения после пропуска кислорода над сильно нагретым древесным углем содержится: CO_2 — 5,0; CO — 40,0 и O_2 — 55%, то после двухнедельной сушки в них содержится: CO_2 = 2,0 — 1,7; CO — 39,5 — 27, 8 и O_2 — 58,5 — 70,5%.

Больше того, Бекер в 1884 г. показал, что в стеклянной трубке, наполненной под атмосферным давлением вы-

* I. 47, 349, 1885; 81, 400, 1902; Phil. Trans., 178, 571, 1888. Journ. Chem Soc. London.

сушенным над фосфорным ангидридом кислородом, тщательно очищенные и сухие серу и фосфор можно подвергать многократной возгонке без следов сгорания их. Следы же влаги сразу вызывают энергичное воспламенение. Это дало основание химикам считать, что влага вообще способствует горению. Наконец, в 1902 г. Бекер увенчал свои замечательные открытия, показав, что тщательно очищенный и совершенно сухой гремучий газ при температуре, соответствующей красному калению, совершенно не реагирует, в то время как невысушенный газ взрывает. Этот же результат был без труда получен Эндрью и мной при температуре 525° с той разницей, что в наших условиях влажная смесь реагировала без взрыва. Бекер также наблюдал, что через высушенную над фосфорным ангидридом смесь можно пропустить более 20 „крайне слабых искр“, не получая при этом взрыва.

О методике высушивания. Излишне говорить, что эти опыты вызвали всеобщий интерес, и было сделано много попыток их повторить; но некоторые из них дали отрицательный результат и только благодаря несоблюдению некоторых существенных предосторожностей, важность которых трудно переоценить. Для описания их потребовалось бы много места. А так как важнейшие из них можно найти в статье, сообщенной Бекером и мной обществу, * то здесь будет достаточно сказать, что в основном они сводятся к следующему: 1) исключительная чистота, особенно внутренней поверхности сосудов, 2) исключительная чистота всех используемых газов и веществ, 3) абсолютное отсутствие в аппаратуре органической смазки для кранов и каучуковых соединений, 4) пользование в качестве последнего высушивающего агента редестиллированным и очищенным фосфорным ангидридом, совершенно свободным от низших окислов — требование, впервые обоснованное Стенстоном в 1890—1893 гг., и 5) использование для изготовления взрывных и реакционных сосудов специального стекла с минимальной адсорбционной способностью по отношению к влаге.

* Journ. Chem. Soc. London, 1601, 1604, 1929.

Лично я в опытах, где нужно было получить наиболее интенсивное высушивание, воздерживаюсь от употребления для предварительного высушивания и хлористого кальция и серной кислоты, заменяя их твердым едким калием (но не „очищенным в спирту“) и спиралью, погруженную в жидкий воздух. Для окончательного же высушивания я беру редистиллированный и очищенный фосфорный ангидрид, который должен быть белоснежным и рассыпчатым.

Высушивающая способность фосфорного ангидрида. Что касается до высушивающей способности редистиллированного и очищенного фосфорного ангидрида, употребляемого в этих опытах, то еще в 1887 г. Морлеем были проведены тщательные измерения на протяжении нескольких месяцев количества влаги в воздухе, пропущенном со скоростью 3 л/час: 1) над „влажным хлористым кальцием“ и 2) через стеклянную трубку длиной в 8 см и с внутренним диаметром в 2 см, наполненную чистым редистиллированным фосфорным ангидридом.

Он нашел, что в последнем случае в 40 000 л воздуха осталось 1 мг влаги или приблизительно $1/32\,000\,000$ часть по объему. Повторив этот опыт в 1904 г. он пришел к выводу, что (как он предполагал и раньше) остаточная „упругость водяного пара“ есть скорее всего упругость пара фосфорного ангидрида и что, следовательно, высушивание газа таким фосфорным ангидридом даже при столь непродолжительном соприкосновении можно считать абсолютным.*

Отсюда ясно, что удлинение процесса высушивания там, где требуется добиться „интенсивной сухости“, происходит вовсе не из-за трудности высушивания самого газа; но оно необходимо для извлечения последних следов влаги, упорно удерживаемых стенками сосуда.

Чтобы быть уверенным в этом, необходимо в процессе высушивания периодически прогревать стенки до $150-200^{\circ}$, охлаждая одновременно ту часть сосуда, где находится фосфорный ангидрид.

* Amer. Journ. of Science, 34, 199, 1887; Journ. Amer. Chem. Soc. 267, 1171. 1904.

Если приняты все эти меры, для высушивания до возможного предела достаточно, чтобы газ находился в запаянном сосуде закаленного стекла емкостью в 100 см³ над чистым редестиллированным фосфорным ангидридом в течение 250 дней.

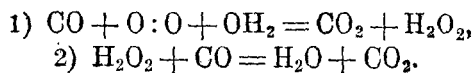
ТРАУБЕ, МЕНДЕЛЕЕВ И АРМСТРОНГ (1885—1892 гг.)

Одним из первых исследователей, привлеченных к этой области Диксоновским открытием, был Траубе. В 1885 г. им был предложен популярный лекционный опыт, демонстрирующий угасание пламени в смеси окиси углерода и воздуха, высушенных над серной кислотой при атмосферном давлении. Следует заметить, что в случае замены воздуха также высушенным кислородом пламя не гаснет.

Траубе также показал, что если направить пламя водорода или окиси углерода на поверхность холодной воды или льда, то при этом образуется перекись водорода.

Направив пламя окиси углерода паяльной трубкой на кусок льда и собрав образовавшуюся при этом воду, мы легко обнаружим в ней присутствие перекиси водорода, применив в качестве реактива титаново-серную кислоту (очевидно основную соль TiOSO_4) и крахмал с раствором иодистого калия.

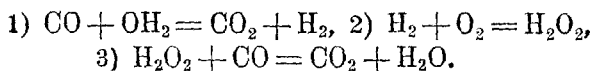
Траубе *, однако, пошел дальше и, пытаясь подвергнуть сомнению возможность постулированной Диксоном реакции $\text{CO} + \text{OH}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при высокой температуре, заключил, что участие водяного пара в горении окиси углерода происходит по следующему реакционному циклу, в котором существенную роль играет перекись водорода:



В 1886 г. Диксон подверг суровой критике эту теорию, считая ошибочным мнение Траубе о невозможности восстановления водяного пара в пламени окиси угле-

* Ber., 18, 1890 (1885).

рода *. Однако в 1891 г. Менделеев, хотя и отбрасывая 1-е уравнение Траубе, все-таки поддерживает его схему, приписывающую перекиси водорода ту посредническую роль в реакции, которую Диксон отводит водяному пару. Менделеев** на основании того, что „взаимодействие в равных объемах предшествует всяким другим“, считает наиболее вероятным для горения окиси углерода следующий цикл бимолекулярных реакций („Основы Химии“ 1891 г.):



В 1885—1886 гг. вступил в полемику Армстронг, *** выставивший положение, что два абсолютно чистые вещества не могут вступить в химическую реакцию и что для этого необходимо наличие электролита, замыкающего электрическую цепь. В данном случае роль электролита должна выполнять „проводящая ток вода“ (т. е. вода, в которой

* Journ. Chem. Soc., 49, 106 (1886).

** Приводим некоторые выдержки из „Основ Химии“, ближе поясняющие точку зрения Менделеева в этом вопросе:

„Мне кажется, что дело (описанные явления, открытые Диксоном и Бекером) можно объяснить тем, что H_2O с CO частью даст $\text{CO}_2 + \text{H}_2$, а водород с кислородом — H_2O_2 , которая с CO образует CO_2 и H_2O .

Следовательно, вода возобновляется и вновь служит для той же цели (283).

Мнение о первоначальном происхождении перекиси водорода и об образовании уже через ее распадение воды, всегда мною выставляемое, в последнее время стало распространяться, особенно благодаря Траубе.

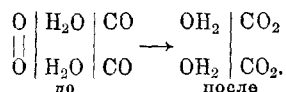
Оно, быть может, проще всего уяснит необходимость следов воды во многих реакциях, например, при взрыве смеси окиси углерода с кислородом, и, быть может, самая теория взрыва гремучего газа и горения водорода выиграет в ясности и в правдивости, если примем во внимание предварительное образование перекиси водорода и ее распадаения...

Так как образованию H_2O_2 из H_2 и O_2 отвечает меньшее количество тепла, чем образованию воды из H_2 и O , то, быть может, что и температура пламени гремучего газа зависит от предобразования перекиси водорода (221) (по 6 изд. „Основ Химии“ 1895 г.). (А. С.).

*** Pres. Address, Chemical Section, Brit. Assoc., 1885; Proc. Roy. Soc 40, 287 (1886); Journ. Chem. Soc., London 49, 112 (1886).

растворены следы различных веществ, загрязняющих стенки сосуда).

При этом кислород будет играть роль деполаризатора:



Все эти противопоставленные друг другу точки зрения вызвали оживленную полемику на всем протяжении 90-х годов, особенно же между Диксоном и Армстронгом которые никак не могли примирить их резко противоречивые положения. Армстронг упорно настаивал на необходимости принять его точку зрения, в то время как Диксон считал совершенно невероятной, из кинетических соображений, теорию, предполагающую одновременное столкновение пяти молекул. Их полемика, однако, вызвала живой интерес к этому вопросу и послужила поводом к многочисленным и важным экспериментам, которые без этого, возможно, и не были бы поставлены. Уже совсем недавно, в 1925 г., Армстронг снова выступил с утверждением, что окись углерода „сама по себе не горючий газ“, предложив еще более разработанное объяснение существенной роли воды в этой реакции *.

Менделеевской теории Диксон противопоставил тот факт, что, в то время как невысушенная эквимолекулярная смесь окиси углерода и окиси азота взрывается без труда, та же смесь после интенсивного высушивания уже не взрывается от искры. По Менделееву же интенсивное высушивание никак не может затруднить реакцию, так как здесь по-прежнему имеется налицо равенство объемов обоих компонентов. И на это замечание не последовало никакого ответа.

ОПЫТЫ С ЦИАНОМ И КИСЛОРОДНАЯ ТЕОРИЯ (1886—1896 гг.)

Параллельно этой дискуссии появился ряд исследований, посвященных сгоранию циана. Важнейшие из них мы сей-

* Proc. Roy. Soc., B, 98, 202 (1925).

час рассмотрим. Отметим, что циан является одним из самых эндотермичных газов — по Бертло, его молекулярная теплота образования равна 77, в то время как для ацетилена она равна 47 Cal. А так как углерод циана сгорает в две резко отделенные друг от друга стадии, в 1-й — в окись углерода, а во 2-й — в уголекислоту, то изучение реакции сгорания циана самым непосредственным образом связывается с изучением горения окиси углерода. Еще в 1886 г. Диксон * наблюдал, что при взрыве циана в избытке кислорода получается полный (теоретический) выход уголекислоты, независимо от содержания влаги; но в то время вряд ли было осознано все значение этого наблюдения, так как только в 1892 г. Диксоном же было показано, что во взрывной волне детонирующая смесь циан — кислород сгорает в две стадии: **

- 1) во фронте волны $C_2N_2 + O_2 + O_2 = 2CO + O_2 + N_2$,
- 2) за фронтом $2CO + O_2 + N_2 = 2CO_2 + N_2$.

В 1894 г. Смитлс и Дент продемонстрировали наличие тех же двух стадий сгорания непосредственным анализом газов во внутреннем конусе обыкновенного пламени циан—воздух, горящего при атмосферном давлении в сепараторной горелке Смитлса. Тем самым было получено окончательное подтверждение того, что первым продуктом для этой реакции является окись углерода. А так как окись углерода в момент образования находится, вероятно, при исключительно высокой температуре, тем самым становится естественным дальнейшее ее сгорание в уголекислоту даже без помощи водяного пара.

В 1890 г. Бекетов *** показал, что высушенная над фосфорным ангидридом смесь $2CO + O_2$ становится взрывчатой после прибавления к ней около 10% также высушенного циана. Отсюда он сделал заключение, что сгорание окиси углерода обусловлено наличием атомного кислорода, активность которого определяется высокой температурой пламени,

* Jour Chem. Soc., 49, 384.

** Phil. Trans., 183, 116 (1893).

*** Бюлл. Акад. наук № 5, 2, 175.

вызванной прибавлением к горящему газу циана. Больше того, по его мнению, и водяной пар способствует сгоранию окиси углерода постольку, поскольку необходимый для реакций атомный кислород получается из него значительно легче (т. е. при более низкой температуре), чем из молекулярного кислорода, который (как утверждает Бекетов) постоянен при 2000°.

Хотя в то время эта точка зрения импонировала Диксону больше всех других, как наиболее близко подходившая к его собственной, он все-таки считал, что с ней, даже если она верна, устраняется только часть трудностей. И он спрашивал: „Если окись углерода не может разбить молекулу кислорода, то почему это возможно для свободного водорода?“ * К тому же теплота образования углекислоты из окиси углерода больше, чем воды из водорода, ** так что „Бекетов, устранив своей теорией одни трудности, поставил нас перед новыми, еще бóльшими“. Тем не менее для подтверждения кислородной теории он поставил несколько опытов, не давших положительного результата.

Высушенные в течение семи дней над фосфорным ангидридом смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ и $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{O}$ он смешал друг с другом в отношении 4:1 и 2:1, получив, таким образом, сложные смеси следующего состава:

	(1)	(2)
	%	%
CO	53,3	43,3
C ₂ N ₂	6,7	11,7
O ₂	40,0	45,0
	100,0	100,0

При пропускании искры в обоих случаях происходит взрыв, причем циан сгорает полностью, а окись углерода в первом случае на 66, а во втором — на 87%. Этим самым была подтверждена правильность наблюдения Бекетова (но не сделанных им отсюда выводов), поскольку пол-

* Полученного при диссоциации воды.

** Молекулярная теплота образования воды равна 68,4 Cal/g-мол, а теплота образования CO₂ из CO равна 68,2 Cal/g-моль (А. С.).

нота сгорания окиси углерода возрастала с повышением интенсивности возбуждающего реакцию пламени (с повышением содержания циана в сложной смеси). В качестве же побочного результата была получена гарантия чистоты используемого Диксоном циана от цианистого водорода, так как в противном случае сгорание окиси углерода должно было бы быть полным в обоих случаях.

Вслед за этим Диксон приготовил смесь окиси углерода и озонированного кислорода состава $36\text{CO} + 8\text{O}_3 + 56\text{O}_2$.

После недельного высушивания его над фосфорным ангидридом в трубке, показанной на рис. 2, он пропустил

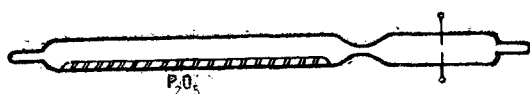


Рис. 2.



Рис. 3.

между платиновыми проволоками искру длиной в 7 мм, не получив взрыва, хотя вокруг искры отчетливо выделялся голубой светящийся ореол. Этот результат Диксон считает неблагоприятным

для кислородной теории Бекетова, хотя, возможно, и недостаточно убедительно опровергающим ее.

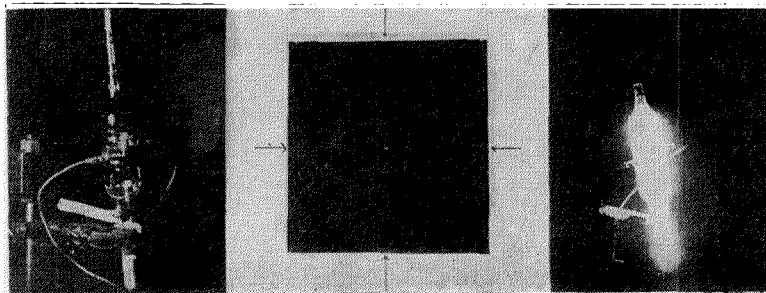
Зато несравненно более убедительное доказательство против этой теории дали замечательно смелые по замыслу опыты, поставленные Диксоном совместно с Ресселем в 1897 г.*

В стеклянной трубке, показанной на рис. 3, была запаяна над фосфорным ангидридом предварительно хорошо высушенная смесь окиси углерода, двуокиси хлора и кислорода состава 60:29:11 (по объему).

После 15-дневного высушивания между „платиновыми проволоками была пропущена искра, „причем по трубе прошло голубое пламя, несколько задержавшееся у конца трубы“, так что можно было не сомневаться, что пламя

* Journ. Chem. Soc., 71, 601.

ТАБЛИЦА I



№ 1

Показывает взрыв-
ной сосуд перед
зажиганием.

№ 2

Показывает отри-
цательный эффект
от разряда конден-
сатора, емкостью
в $0,5 \mu\text{F}$ при
 1000 V (искра —
белая точка в цент-
ре рисунка).

№ 3

Показывает взрыв-
ное пламя при раз-
ряде конденсатора
емкостью в $1,0 \mu\text{F}$
при 1000 V .

Окись
углерода

Водород

CO 53%
H₂ 47%



Спектры пламен CO.

охватило все пространство. Между тем, несмотря на то, что двуокиси хлора было более чем достаточно для полного сгорания окиси углерода, как показал газовый анализ, не меньше 60% его осталось несгоревшим. Этот результат Диксон всегда выставлял как почти окончательный аргумент против бекетовской теории, так как опыт не обнаружил, что „кислород, только что освобожденный из соединения, проявляет по отношению к окиси углерода при высокой температуре большую активность, чем кислород обыкновенный“.

Возвращаясь к сгоранию циана, мы покажем теперь опыт, впервые сделанный Смитлсом и Дентом в 1894 г.* В нижнюю часть кварцевого „сепаратора пламени“ подводится отдельно через длинную „сушильную трубку“ с фосфорным ангидридом: а) циан из ртутного газгольдера и б) воздух. Два газовых потока, смешиваясь при прохождении через аппарат, выходят из верхнего отверстия трубки в виде гомогенной смеси. Зажигая ее, мы получаем пламя циан — воздух с двумя конусами. Вы видите внутренний конус красивого сиреневого цвета — в нем горит циан, давая окись углерода и азот, — и внешний конус обычного голубовато-зеленого цвета, характерного для горения окиси углерода. Разделение пламени на два конуса впервые получается тогда, когда состав цианово-воздушной смеси близок к 1:3,3. Мы можем теперь отделить внутренний конус от внешнего, отодвинув его вниз так, чтобы между ними образовался промежуток в 4—5 *дм* (по вертикали). Осторожно опуская теперь банку с воздухом, высушенным над серной кислотой, над внешним конусом, мы видим, что его голубое пламя быстро гаснет. Если же, однако, уменьшить расстояние между двумя конусами по вертикали, примерно, вдвое и повторить снова опыт, мы увидим, что внешний конус теперь не гаснет, но продолжает спокойно гореть в воздухе, высушенном над серной кислотой. Этот опыт, воспроизводящий наблюдение Смитлса и Дента, говорит за то, что окись углерода в момент его обра-

* Journ. Chem. Soc., 65, 603.

зования в циановом пламени получает на короткое время способность непосредственно соединяться с кислородом.

Этот вывод был подтвержден двумя годами позже сравнительными измерениями продолжительности горения в детонационной фазе „влажной“ и „сухой“ смеси $C_2N_2 + 2O_2$, проведенными Диксоном совместно со Стрендж и Грахам*. Две одинаковых „детонационных трубки“, снабженные на равных расстояниях от искрового промежутка стеклянными окнами, были установлены вертикально друг около друга. Одна из трубок, предварительно тщательно высушенная, была наполнена при атмосферном давлении смесью $C_2N_2 + 2O_2$, высушенной на протяжении нескольких дней над фосфорным ангидридом. Другая же трубка была наполнена той же смесью, но насыщенной водяным паром при 13° ($H_2O = 1,5\%$). Обе смеси были одновременно воспламенены, причем пламя, проходя мимо стеклянного окна, фотографировалось на движущейся в вертикальной плоскости пленке.

К удивлению Диксона, и при малых и при больших скоростях пленки оба изображения растягивались совершенно одинаково, что, как он говорит, может обозначать только то, что „образованная в результате горения циана окись углерода и кислород могут реагировать и без посредничества водяного пара до тех пор, пока газовая смесь не охладится, и что продолжительность этой реакции не изменяется заметно в присутствии водяного пара“.

Убедительность этого опыта зависит (и это он хорошо знал) от того, насколько употребляемый в опыте циан свободен от цианистого водорода; но внимание, которое Диксон обращал на чистоту употребляемых им газов, и, особенно, описанные выше результаты его опытов со смесью $CO - C_2N_2 - O_2$ почти не дают оснований сомневаться в этом, как не сомневался в этом он сам.

Все эти данные, полученные из опытов с цианом, взятые в совокупности с другими опытами Диксона, весьма мало

* Journ. Chem. Soc., 69, 773 (1896).

согласующиеся с бекетовской теорией „атомного кислорода“, в то же время хорошо отвечают точке зрения, по которой непосредственное окисление окиси углерода обуславливается предварительным „возбуждением“ его молекул, что по

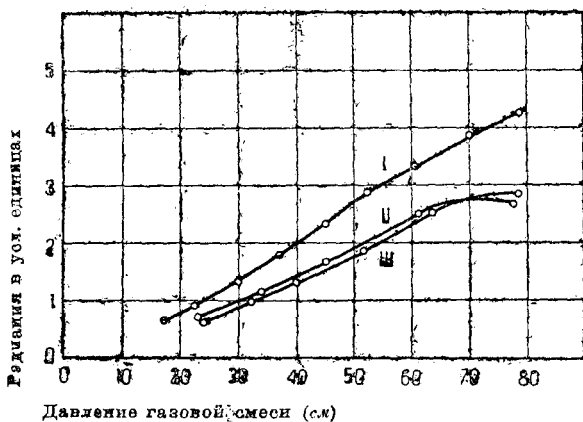


Рис. 3а. I—Сухая смесь $C_2N_2 + 5O_2$; II—та же смесь с примесью 1,3 см H_2 ; III—та же смесь с примесью 0,9 см H_2O .

всей вероятности, и имеет место при горении циана, и этот вывод, как будто, не опровергается наблюдениями недавно произведенными в Гарнеровской лаборатории, где была найдена „явственная разница“ в полной радиации, испускаемой при взрыве „влажной“ и „сухой“ смеси $C_2N_2 + 2O_2$ *.

* Nature, 125, 705, (1930).

Опыты, о которых упоминает Бон, описаны в Nature в статье Тава да. Если они не опровергают диксоновской, слишком общей схемы сгорания циана в две стадии, то, во всяком случае, после них эту реакцию нельзя рассматривать как исключение в отношении участия воды (как это считается на основании диксоновских наблюдений).

Действительно, в то время как взрывы сухой смеси $C_2N_2 + 2O_2$ проходят едва слышно, уже незначительная примесь водорода и воды сообщают взрыву сильный звуковой эффект (даже при 300 мм Hg). Так же, как в реакции сгорания CO с примесью воды или водорода, явственно снижается радиация, как это видно из диаграммы на рис. 3а.

Чрезвычайно важно установить, как это изменение радиации связано с изменением электропроводности и скорости распространения взрыва. (А. С.).

ЧАСТЬ II

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОПЫТЫ

Хотя в конце прошлого века всеобщий интерес был сосредоточен, главным образом, на химических сторонах явления, однако, большая часть исследователей пыталась объяснить их с физической точки зрения, особенно, когда активная роль влаги определялась не только в процессе горения, но и в других реакциях, где окисление не имеет места.

ЛОТАР-МЕЙЕР О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ (1886 г.)

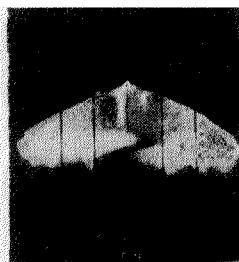
Еще в 1886 г. Лотар-Мейер,* повторяя некоторые из опытов Диксона, нашел, что смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ после 6-дневного высушивания над фосфорным ангидридом не взрывается от искры в эвдиометре при 156 мм, но ее можно заставить реагировать, хотя и без взрыва, при том же давлении, просто пропустив через нее в течение двух минут непрерывный ряд мощных искр; при этом сгорание идет до конца. Это, по его мнению, доказывает, что горение „сухой“ окиси углерода как будто зависит только от температуры, и что для непосредственного окисления необходима более высокая температура, чем для окисления непрямого (т. е. через водяной пар). На это Диксон ответил опытом, показавшим, что после предварительного подогрева окиси углерода и воздуха, высушенных над серной кислотой, все-таки нельзя получить устойчивого пламени. Но этот опыт вряд ли можно считать убедительным.

ОПЫТЫ ПО ВЛИЯНИЮ ИОНИЗАЦИИ (1893—1904 гг.)

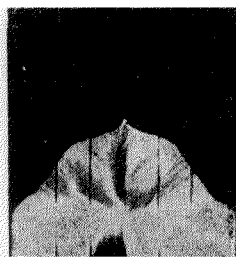
В 1893 г. Томсон сделал чрезвычайно важное открытие, заключавшееся в том, что после интенсивного высушивания газ становится электрически-непроводящим даже при значительной разности потенциалов. Исходя же из электрической природы сил, связывающих атомы в молекулу, он

* Ber., 19, 1099 (1886).

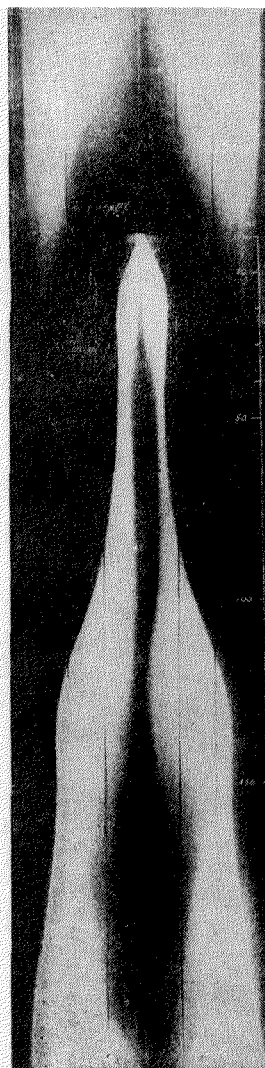
ТАБЛИЦА II



№ 1



№ 2



№ 3



№ 4

Влияние высушивания на скорость пламени

пришел к тому выводу, что присутствие в газовой среде капель жидкости с такой высокой диэлектрической постоянной, какой обладает вода, должно, по всей вероятности, ослабить связи между атомами, и тем самым увеличить реактивную способность молекулы. Больше того, в дискуссии по этому вопросу на собрании Британской ассоциации в 1910 г.* он обратил внимание химиков на то, что „в процессе горения принимают участие не только атомы и молекулы, но и электроны — частицы значительно меньших размеров и очень больших скоростей. Они могут предшествовать взрывной волне, подготавливая путь для нее ионизацией газа“. Еще в 1894 г. Браун** указал на то, что во взрывной волне имеет место „ионизация“, результат комбинированного действия высокой температуры и химического взаимодействия. Кроме того, Турпин, работавший в Диксоновской лаборатории, показал, что пламя во взрывной волне гремучего газа ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) сохраняет проводимость в течение 0,001 сек., т. е. почти столько же времени, сколько длится свечение***.

Хотя Диксон и указывал на трудность предположить присутствие жидких водяных капель во взрывном пламени — например в детонационном пламени смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, содержание влаги в которой ниже точки насыщения при обыкновенной температуре (а температура пламени не ниже 3000°), тем не менее в нем никогда не ослабевал интерес к этой теории. В 1896 г. он и независимо от него Бекер**** пытались подвергнуть хорошо высушенную смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ действию рентгеновых лучей, одновременно пропуская электрическую искру, но воспламенения не получили; затем в 1914 г., совместно с Кемпбеллом и Слэтером, Диксон***** не получил никаких признаков детонации ни во „влажной“,

* B. A. Reports, p. 501.

** ZS. f. phys. Chem., 13, 155 (1894).

*** Studies from the Physical and Chemical Laboratories, Owens College, 1, 294 (1893).

**** Journ. Chem. Soc., 69, 789, 1308 (1896).

***** Proc. Roy. Soc., A, 90, 506.

ни в „сухой“ смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$, помещенной в сильном магнитном поле (до 1000 гауссов). *

Но отрицательные результаты этих опытов вряд ли могут считаться окончательными. И весьма желательно повторить их, используя гораздо более сильные „ионизирующие“ средства и магнитные поля, которыми располагает современная экспериментальная техника.

В своей манчестерской лекции в 1909 г., „О влиянии влаги на химические реакции в газах“, Бекер описал опыты, которые привели его к тому выводу, что „ионизация в отсутствии воды не эффективна в химическом отношении“ и что необходимо совместное действие „ионов“ и водяного пара. **

Воспламеняемость сухой смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$

Как будто до 1903 г. не было попыток сопоставить воспламеняемость смесей $2\text{CO} + \text{O}_2$ с различной степенью влажности. И только в этом году Гирван представил в общество статью ***, в которой сообщил, что в то время как ряд мощных искр индукционной катушки не могли воспламенить газа, высушенного при -80° , воспламенение всегда наступало, когда „температура высушивания“ лежала между -50° и -35° .

А после высушивания при -15° смесь взрывалась уже от одиночной искры. Кроме того, он наблюдал также, что взрыв в газе, высушенном при температуре от -35° до -50° , всегда протекал медленнее и мягче, чем во влажном газе.

Замечательные опыты Торнтона в 1914—1916 гг. по электрическому зажиганию взрывных газовых смесей ****

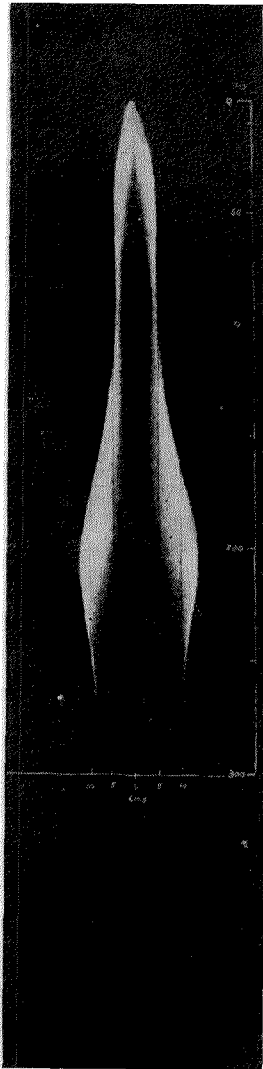
* Здесь в изложении Бона имеется некоторая неточность: Диксон, помещая различные участки взрывной трубы между полюсами электромагнита, пытался получить изменение скорости или в детонационной фазе или в начальной фазе (у точки зажигания, где скорость распространения взрыва относительно мала). Но в обоих случаях опыт дал отрицательный результат. (А. С.).

** Mem. Manchester. Phil. Soc. 53, № 16, 7 (1909).

*** Girvan P, 19, 230. 1903.

**** Proc. Roy. Soc., A, 90, 272; 91, 17; 92, 9, 381.

ТАБЛИЦА III



5



6

Влияние электрического поля на скорость пламени

дали решительное доказательство тому, что для данных условий образования искры (электроды, тип разряда, вольтаж и т. д.) для воспламенения определенной смеси при данных температуре и давлении необходим определенный „минимальный ток зажигания“. Например, для зажигания „влажной“ стехиометрической смеси окиси углерода с воздухом при комнатной температуре и атмосферном давлении необходима для конденсаторного разряда при 100 V минимальная емкость около 2 μF . В связи с этим возникает естественный вопрос, не сводится ли задача воспламенения сильно высушенных смесей окиси углерода прежде всего к получению достаточно мощной искры. Тем более, что в ранних Диксоновских опытах употреблялась искра от индукционной катушки очень умеренной мощности.

Хотя я часто обсуждал с ним это предположение, но только после войны в моей лаборатории я получил возможность экспериментальной его проверки. Я опишу некоторые, наиболее важные результаты наших опытов, с которыми Диксон был непосредственно связан вплоть до его смерти.

Опыты в Имперском колледже (1920—1930 гг.)

1. Влияние прогрессивного высушивания на электрическое зажигание смесей $2\text{CO} + \text{O}_2$.

а) Совместно с Вестоном* мы исследовали влияние прогрессивного высушивания смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ от „насыщенной“ при комнатной температуре до „высушенной хлористым кальцием“ на минимальную емкость, необходимую для зажигания при разряде между платиновыми электродами от конденсатора, заряженного при 110 V. Результаты, укладываемые на гиперболе, приведенной на рис. 4, указывают на быстрое возрастание минимальной емкости с повышением степени высушивания, так что при предельном высушивании хлористым кальцием ($\text{H}_2\text{O} = \text{около } 0,03\%$) эта емкость почти в 30 раз выше той, которая требуется для смеси, „насыщенной при $17,4^\circ$ “, ($\text{H}_2\text{O} = 2,0\%$).

* Proc. Roy. Soc. A, 110, 614 (1926).

При обсуждении этих результатов следует напомнить, что разряд конденсатора — колебательный, чрезвычайно кратковременный, с частотой около миллиона в секунду. Он начинается ударной ионизацией газа между электродами, причем ее максимум достигается в первом же колебании. В разряде, кроме того, создаются очень высокие температура и местное давление, что проявляется в производимой искрой треске. Зажигательная способность раз-

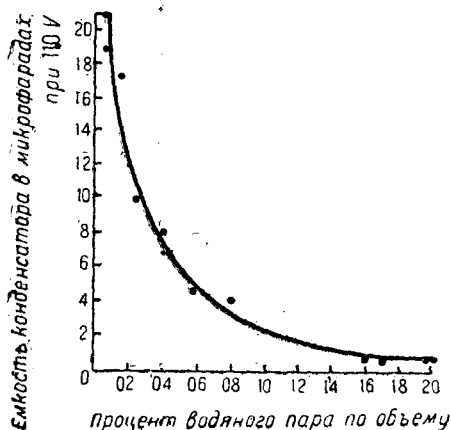


Рис. 4.

ряда зависит от характера его первого колебания, который определяется свойствами контура.

б) Следующей стадией наших опытов было определение возможности взорвать достаточно мощной искрой конденсаторного разряда смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенную над фосфорным ангидридом до крайнего возможного предела. Соответственно этому, тща-

тельно очищенная и предварительно высушенная смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ была заключена при атмосферном давлении в запаянном цилиндрическом стеклянном сосуде емкостью около 100 см^3 с платиновыми шаровыми электродами над редистиллированным фосфорным ангидридом (рис. 5).

Внутренняя поверхность сосуда была предварительно полностью очищена, а электроды выдержаны раскаленными в течение 20 часов в вакууме и в кислороде при 2—3 мм, чтобы получить гарантию в удалении из системы органических примесей и водорода.

10 таких сосудов были изготовлены описанным способом* и выдерживались в течение „высушивающего периода“ от 150 до 1000 дней, причем все это время газ находился в соприкосновении с фосфорным ангидридом.

* Ibid., 615; 123, 285 (1929).

Кроме того, через каждые две недели сосуды прогревались до 2000° с одновременным охлаждением нижней части, содержащей фосфорный ангидрид, для удаления водяной пленки, адсорбированной внутренней поверхностью сосуда. Таким образом здесь, несомненно, была достигнута крайняя степень высушивания (тем более, что она достигается уже через 250 дней и даже, вероятно, раньше).

В проделанных затем опытах были испытаны 8 сосудов; два же из них оставлены про запас. В каждом из испытанных сосудов был произведен разряд от конденсатора, заряженного до 1000 V, причем газовая смесь выдерживала разряд до емкости в $0,5 \mu\text{F}$ (полная энергия разряда равна $0,25$ джоуля) и неизменно взрывалась при емкости $1 \mu\text{F}$. Минимальная же емкость, необходимая для зажигания, равна приблизительно $0,75 \mu\text{F}$. Во всех случаях пламя распространялось по всему сосуду быстрее, чем мог уследить глаз, причем сгорало от 74 до 89% газа. 11 ноября 1927 г. Диксон присутствовал при взрыве одного из этих сосудов (№ 5), сушильный период для которого длился 555 дней и который накануне выдержал разряд конденсатора в $0,5 \mu\text{F}$ при 1000 V без признака воспламенения.

Взрыв был получен при разряде вдвое большей емкости при том же напряжении, причем сгорело 87,8% газа. Диксон открыто признал этот опыт максимально убедительным. Внешний вид этих весьма важных опытов приведен на photographиях, полученных для сосуда № 6, сушильный период которого длился 758 дней (таблица I, № 1, 2, 3).

№ 1 показывает сосуд перед зажиганием; в нижней части сосуда ясно виден фосфорный ангидрид. № 2 заснят в затемненном помещении и показывает отрицательный результат, полученный при разряде конденсатора емкостью в $0,5 \mu\text{F}$, при 1000 V (искра — белая точка в центре; особо нужно отметить, что вокруг нее нет ни малейшего признака ореола, указывавшего бы на наличие процесса горе-

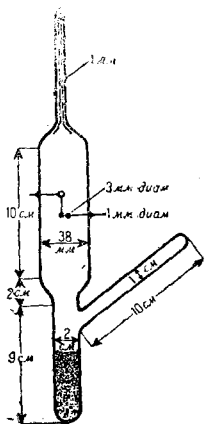


Рис. 5.

ния). № 3 — воспроизводит взрыв в результате зажигания от разряда при емкости в $1\text{ }\mu\text{F}$ и 1000 V (отмечаем, что пламя полностью заполнило весь сосуд). При этом сгорание прошло на $89,25\%$.

9-й из этих сосудов (до сих пор не испытанный) находится перед вами на столе, и мы можем предоставить вам возможность быть очевидцами его испытания. Он был наполнен 15 июля 1929 г. хорошо высушенной смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$ и, следовательно, его сушильный период „над фосфорным ангидридом продолжался 514 дней“. Его электроды присоединены к конденсатору емкостью в $0,25\text{ }\mu\text{F}$, заряженному до 650 V .

Вы видите, что при разряде конденсатора через газовую смесь, несмотря на вполне ясную искру, взрыва не происходит, так как энергия искры значительно ниже требуемого для зажигания минимума.

Повысив емкость конденсатора до $4\text{ }\mu\text{F}$ и снова зарядив его до 650 V , мы запасли тем самым энергии вдвое больше чем необходимо, и, как видите, теперь при разряде происходит взрыв и пламя быстро заполняет весь сосуд. (При открывании сосуда несколько дней спустя было определено, что в продуктах сгорания содержится CO_2 — $66,4$; CO — $22,0$; O_2 — $11,1$; N_2 — $0,5\%$, так что сгорание прошло только на 76% .) Вывод, который навязывается нам этими опытами, можно сформулировать так, что предельно чистая смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенная до возможной степени сухости над фосфорным ангидридом, все-таки может быть воспламенена, если обеспечена достаточная мощность искрового разряда.

2. СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Тот факт, что пламена окиси углерода и водорода, как это можно видеть здесь, резко отличаются друг от друга и по цвету и вообще по внешнему виду, всегда казался мне трудно согласующимся с первоначальной точкой зрения Диксона, а именно, что окисление окиси углерода целиком „сводится к попеременному восстановлению и окислению молекул воды“, хотя нельзя отрицать, что в присутствии водяного пара частично сгорание окиси углерода

и происходит таким образом. Для выяснения этого вопроса Вестон* поставил систематическое исследование спектров пламен водорода, окиси углерода и их смесей в различных пропорциях. При любезном сотрудничестве виднейшего из современных спектроскопистов проф. Фаулера, мы получили три типичных спектрограммы пламен СО с избытком кислорода, показанные на табл. I внизу (от 500 Å в видимой до 3200 Å в ультрафиолетовой области).

№ 1, заснятый с пламени чистой (невysушенной) окиси углерода, показывает резкий и несомненно непрерывный спектр с группами так называемых „линий водяного пара“ („steam lines“), отчетливо выступающих в области 3200—3060 Å. При умеренном высушивании газа или при повышении давления примерно до 10 ат эти линии совершенно исчезают, непрерывный же спектр остается неизменным. При понижении давления спектр перекрывается характерным полосатым спектром окиси углерода, который (по словам проф. Фаулера) „совершенно отличен от более известных полос окислов углерода, которые наблюдаются в вакуумных трубках“. **

№ 2 — спектр пламени чистого водорода, не показывает ничего кроме нескольких групп „линий водяного пара“ вблизи ультрафиолетовой области, с максимальной яркостью у 3200—3060 Å. Резкие различия между этими двумя спектрограммами представляют большое значение. При постепенном прибавлении водорода к горящей окиси углерода характерный для нее непрерывный спектр быстро исчезает, и в спектре начинают преобладать „линии водяного пара“.

Наконец, при 50% СО/50% Н₂ („водяной газ“) весь спектр состоит только из этих последних, как это видно из спектрограммы № 3. Аналогично этому, если смешать две газовых струи водорода и окиси углерода так, чтобы у отверстия горелки образовалась равнообъемная их смесь,

* Proc. Roy. Soc. A, 109, 177, 523 (1925).

** Полосатый спектр пламени, приписываемый Фаулером окиси углерода, по данным новейших исследований, излучается молекулами СО₂ (см. В. Кондратьев, ZS. f. Phys., 63, 322 (1930). (А. С.).

то при этом получается пламя, которое вряд ли можно отличить по внешнему виду от пламени чистого водорода.

С точки зрения этих данных трудно противостоят тому заключению, что при горении невясушенной окиси углерода в невясушенном же воздухе при нормальном давлении идут одновременно две реакции:

а) Непосредственное взаимодействие между „возбужденной“ окисью углерода с кислородом, дающее радиацию, соответствующую непрерывной и полосатой частям спектра и определяющую характерный голубовато-зеленый цвет пламени и б) взаимодействие между окисью углерода и молекулами воды, вызывающее появление в спектре „линий водяного пара“. При постепенном прибавлении водорода к окиси углерода отношение между (а) и (б), вначале очень большое, быстро уменьшается, пока при смеси 50/50 реакция (б) не становится преобладающей, практически вытесняя реакцию (а). Эти спектрограммы произвели сильное впечатление на Диксона. И, по его словам, они „впервые принесли убедительное доказательство тому, что в обычном пламени окиси углерода идут одновременно и прямая и непрямая реакции“.

На необходимость наличия для реакции (а) „возбужденной“, но необязательно „ионизованной“ окиси углерода указывает совокупность данных, полученных из исследования взрывов окиси углерода с воздухом при высоких начальных давлениях, а также из недавних определений скоростей пламени для всей области взрыва „влажных“ смесей окиси углерода кислородом.*

Эти опыты показали, что и в начальном „равномерном периоде“ и в детонационной фазе имеется резко выраженный максимум скорости для состава $3,8 \text{ CO} + \text{O}_2$, причем эта точка мало смещается при разбавлении смесей азотом, аргонном или гелием.**

* Proc. Roy. Soc. A, 130, 542 (1931).

** В упоминаемой в тексте работе Бон ом было показано, что максимальная скорость лежит не для стехиометрической, а для богатой горючим смеси CO с кислородом. Разбавление кислородом эту скорость снижает, и этот факт Бон толкует таким образом: скорость пламени

В этой же связи следует упомянуть, что имеется солидное количество данных, показывающих, что водород ускоряет процесс сгорания окиси углерода значительно больше, чем эквивалентное количество воды. При этом их действие может быть по крайней мере двояким — при очень малой концентрации физическим, а при больших концентрациях — химическим. В последнем случае вероятно возможность нескольких механизмов реакций. Кроме того, прямому окислению окиси углерода сильно благоприятствует давление, так что при очень высоких давлениях горение идет исключительно по этому пути. Но и в этом случае незначительная примесь воды может ускорить реакцию чисто физическим действием. Судя и по личным высказываниям и по опубликованным статьям, * Диксон в существенном принимал эту точку зрения.

3. Горение в электрическом разряде

Следует также упомянуть о самостоятельной работе моего коллеги Финча и его сотрудников, посвященной „катодному сгоранию“ окиси углерода, работе, пролившей яркий свет на механизм сгорания и в обычном пламени. **

Принимая нашу точку зрения, согласно которой „возбужденные“ молекулы окиси углерода инертны по отношению к кислороду, авторы работы предполагают, что для прямого окисления необходимы „возбужденная“ (но не „ионизованная“) окись углерода и атомный кислород. Кроме того, они считают возможным „автоокисление“ окиси углерода ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$), причем углерод, соединяясь непосредственно с кислородом, снова дает окись углерода.

В отношении же роли воды и водорода они считают, что последний при сгорании образует перекись водорода и „возбужденные“ молекулы воды. И та и другая могут окислять окись углерода значительно лучше, чем сам кис-

определяется главным образом концентрацией CO, что указывает на ведущую роль в процессе сгорания предварительно „возбужденных“ молекул CO, а не кислорода. (А. С.)

* Nature, 122, 805 (1928).

** Proc. Roy. Soc., 124, 303 (1929); 125, 352 (1929); 129, 314, 656 (1930).

лород. Эти, а может быть и другие возможные схемы реакции подлежат будущей дискуссии, поскольку вопрос оказался гораздо более сложным, чем это казалось вначале.

Возможно, что правильное решение лежит в том, что для окисления окиси углерода через перекись водорода, воду и кислород необходимы разные степени „возбуждения“ ее молекул, а возможно и какое-то „возбуждение“ самих окисляющих агентов.

4. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

Анализ взрывных пламен фотографическим методом, примененный впервые 50 лет назад Майярд и де-Шателье, а затем разработанный и улучшенный в 90-х гг. Диксоном и его сотрудником и, наконец, получивший в последнее время еще большую степень точности в новой высокоскоростной камере, сконструированной Фрезером в нашей лаборатории, представляет в настоящее время настолько мощное исследовательское средство, что полученными при его помощи данными о влиянии высушивания на распространение пламени в смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ уместно заключить данный обзор.

Следует напомнить, что принцип этого метода сводится к фотографированию пламени, движущегося со скоростью x вдоль горизонтальной стеклянной трубки, на чувствительной пленке, движущейся в вертикальной плоскости с известной скоростью y , так что след пламени представляет результирующую двух скоростей.

А) Влияние прогрессивного высушивания на скорость пламени. Из многочисленных прекрасных фотографий, заснятых Фрезером, * четыре, представляющие особенный интерес, воспроизведены на таблице II. Здесь взрывное пламя, движущееся через смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ при атмосферном давлении вдоль горизонтальной трубки (рис. 6) (35 см длины \times 2 см внутреннего диаметра), заснято на пленке, движущейся с постоянной скоростью в 148 см/сек в первых трех фотографиях и в 94 см/сек — в четвертой.

* Phil. Trans., A, 228, 202 (1929).

Во всех случаях зажигание производилось от разряда конденсатора между платиновыми электродами посредине трубки. От этой точки взрыв распространялся по трубке в обе стороны по направлению к ее концам.

№ 1 — с „влажной“ смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$ ($\text{H}_2\text{O} = 1,7\%$). Оба пламени возникают одновременно у искры и движутся вначале ускоренно вплоть до точки „перегиба“ („shoulders“) на расстоянии 5 см.

После этого распространение идет значительно медленнее уже с постоянной скоростью около 1200 см/сек до концов трубки. При этом сгорание идет до конца, на 100%.

№ 2 — со смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенной в течении 7 дней над CaCl_2 ($\text{H}_2\text{O} = 0,03\%$). Здесь имеется заметное по срав-

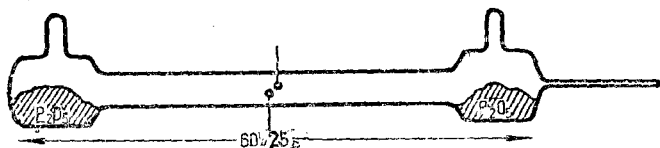


Рис. 6.

нению с № 1 замедление горения. Почти постоянная скорость пламени после первого „перегиба“ понижена теперь до 420 см/сек; сгорание идет только на 97,2%, а продолжительность послесвечения вдвое больше, чем в № 1.

№ 3 — со смесью, высушенной в течении 80 дней над P_2O_5 — показывает, как резко замедляется сгорание при удалении последних 0,03% влаги из смеси; при этом полная продолжительность свечения теперь почти в 14 раз больше, чем в № 1 и почти в 8 раз больше, чем в № 2; сгорание — только на 89%.

В № 4 — со смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$, высушенной в течении 223 дней над P_2O_5 — достигнут крайний предел высушивания с дальнейшим незначительным замедлением сгорания. Несмотря на это пламя неизменно достигает концов трубки, причем сгорание идет на 92%, а продолжительность свечения в 15 раз больше, чем в № 1.

Данные фотографии сведены к следующей таблице:

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Время (миллисек.), в которое пламя достигает концов трубки	16,9	23,6	287	308
Полная продолжительность свечения (в миллисек.)	27,5	50,0	388	416
% сгорания	100	97,2	89	92

В) Влияние сильного электрического поля на распространение пламени через интенсивно-высушенную смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$. 1) При повторении опыта (№ 4) со смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$ высушенной в течении 245 дней над фосфорным ангидридом, но в более длинной (60 см) трубке медленное распространение пламени вначале можно было проследить глазами, пока пламя не останавливается и не остается на месте около 53 миллисекунд (табл. III, № 5). Затем начинается дальнейшее очень медленное распространение к концу трубки, после чего пламя слегка отступает назад в частично сгоревшую смесь, где оно и гаснет.

Средняя скорость пламени равна только 72 см/сек и процесс сгорания растягивается здесь на 550 миллисек.; сгорает только 26,5% всей смеси.

2) Предположив, что ускоряющее действие влаги на прямое окисление окиси углерода вначале скорее электрического, чем химического характера, мы повторили опыт № 5, поместив интенсивно-высушенную смесь $2\text{CO} + \text{O}_2$ в сильном электрическом поле, ожидая получить какой-то эффект на распространение пламени.

В точно такую же взрывную трубку, наполненную сухой смесью $2\text{CO} + \text{O}_2$, были дополнительно впаяны на расстоянии 30 см от центральной точки зажигания два электрода (рис. 7). После 240-дневного высушивания над фосфорным ангидридом, помещенным в обоих концах трубки, смесь была зажжена в центре трубки точно так же, как и прежде, при этом два дополнительных электрода были присоединены к полюсам машины Вимперста, которая работала в течение всего процесса горения.

Из фотографии № 6 (табл. III) можно видеть, что два

пламени распространяются от искрового промежутка в течение первых 100 миллисек. крайне медленно и с почти постоянными скоростями в 43,5 и 50 см/сек.

За этой начальной фазой следует затем другая, отмеченная настолько значительным ускорением обоих фронтов пламени по мере того, как они приближаются и пересекают область электродов поля, что пламя быстро достигает концов трубки. При этом свечение возрастает и распространяется назад, так что вся труба целиком заполняется пламенем. Полная продолжительность свечения, от начала до конца, равна 375 миллисек., а процент сгорания—89,6. Другим

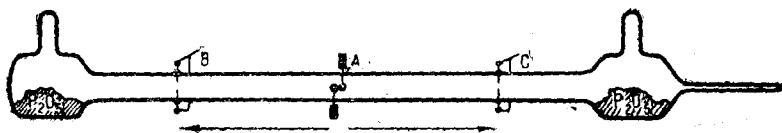


Рис. 7.

важным фактом было то, что пламя продвигалось гораздо быстрее по направлению к отрицательному чем к положительному полюсу поля.*

Диксон, проявлявший к этим опытам исключительный интерес, так высказывался об этих двух фотографиях: „здесь очевидно, что сопротивление, создаваемое для реакции сухостью газов, можно преодолеть электростатическим полем; и, как будто, действие поля значительно сильнее проявляется у одного полюса, чем у другого...

Таким образом проблема горения этого газа становится одной из наиболее интересных проблем физической химии“.**

Этими последними его напечатанными строками заканчивается мой обзор.

В заключение еще несколько слов его памяти. Диксон был не только выдающимся мастером эксперимента, но и блестящим руководителем тех, кто имел счастье быть его учениками.

* О последних опытах с электрическим полем см. В о n e, Proc. Roy. Soc. 132, 1 (1931).

** Nature, 124, 582 (1929).

И его основная заслуга в том, что он основал в нашей стране школу исследователей процессов горения, воспринявшую лучшие традиции Роберта Бойля и Гумфри Деви. В адресованном мне письме, от 26 августа 1927 г. по поводу выхода в свет посвященной ему книги „Flame and Combustion in Gases“ он писал:

„Вы, думается, знаете, что я считаю лучшей наградой за всю мою работу тот факт, что, если 50 лет назад, когда я приступал к повторению бунзеновских опытов, в Англии никто не интересовался вопросами горения газов, — теперь у нас есть деятельная английская школа, с солидным числом опытных ученых, с горячей жаждой к глубокому изучению газовых реакций“.

