

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛОГО ВОДОРОДА В СМЕСИ Н И D ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Р. Х. Бурштейн

Микрометод А. и Л. Фаркаша¹, разработанный ими для определения тяжелого водорода, основан на различной теплопроводности легкого и тяжелого водорода. Этот метод применялся различными исследователями², и многие из них указывают, что при пользовании этим методом трудно получить воспроизводимые результаты. Это обстоятельство было также подтверждено при наших измерениях. В опытах Фаркаша и других исследователей измерения производились при давлении 0,05 мм Hg, измерительный сосуд погружался в жидкий воздух, а нить нагревалась до 300° К.

Основная трудность этого метода, повидимому, заключается в том, что при малых давлениях сопротивление нити пропорционально давлению, а так как разница между сопротивлением нити в тяжелом и легком водороде не велика, то ничтожные изменения давления приводят к сравнительно большим ошибкам. Можно было ожидать, что этот метод будет давать более воспроизводимые результаты, если измерения производить при больших давлениях, подобно тому, как это делается при измерениях орто-пара-превращения водорода.

При исследованиях с тяжелым водородом часто встречаются две задачи:

I. Измерение кинетики реакции $H_2 + D_2 = 2HD$, т. е. случай, когда общая концентрация D и H в газообразной фазе не меняется.

II. Измерение обмена или кинетика обмена между тяжелым водородом и каким-либо соединением, содержащим водород (не находящемся во время измерений в газообразной фазе), как, например, $D_2 + H_2O = HD + DOH$, т. е. случай, когда общая концентрация D в газообразной фазе меняется.

Разница между теплопроводностями, а следовательно, и между сопротивлением нити в легком и тяжелом водороде существует благодаря тому, что оба газа обладают различными массами, а при низких температурах различными теплоемкостями. Так как теплопроводность газа пропорциональна выражению $\frac{C_v}{\sqrt{m}}$, а количество

отнятого от нити тепла — выражению $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{\sqrt{m}} dt$, где C_v — молярная теплоемкость, m — масса, T_1 — температура стенки, T_2 — температура нити, то, меняя температуру нити и стенки сосуда, можно в зависимости от решаемой задачи подобрать наиболее благоприятные условия опыта. Например, при решении первой задачи

надо создать такие условия опыта, чтобы отчетливо можно было наблюдать изменение теплоемкости газовой смеси, так как теплоемкость образовавшейся молекулы HD при низких температурах значительно больше теплоемкости H_2 и почти такая же, как у D_2 . Средняя же масса смеси в этих условиях опыта практически не меняется.

При решении второй задачи выгодно взять такие условия опыта, когда теплоемкость легкого и тяжелого водорода одинакова, а наблюдаемое изменение теплопроводности смеси обусловлено изменением массы.

Аппаратура, в которой производились эти измерения, изображена на рис. 1. В колбе А находится легкий водород, а в колбе В — тяжелый водород. Получение тяжелого водорода производилось путем пропускания паров тяжелой воды над перегретым металлическим калием, который находится в сосуде С. В пробирке D находилась тяжелая вода. Ловушка Е погружалась в жидкий воздух. При помощи насоса Теплера К тяжелый водород собирался в колбу В. В измерительном сосуде Т натягивалась платиновая нить диаметром 0,01 мм. В сосуде М натягивалась платиновая проволока, которая нагревалась током до $700^\circ C$. На этой проволоке происходил обмен между легким и тяжелым водородом. Перемешивание газа в приборе осуществлялось при помощи диффузионного насоса О или при помощи электромагнитного насоса. Откачивание производилось через отросток 2. Отросток 3 вел к электроду. Измерение давления производилось манометром, который присоединялся к отростку 1.

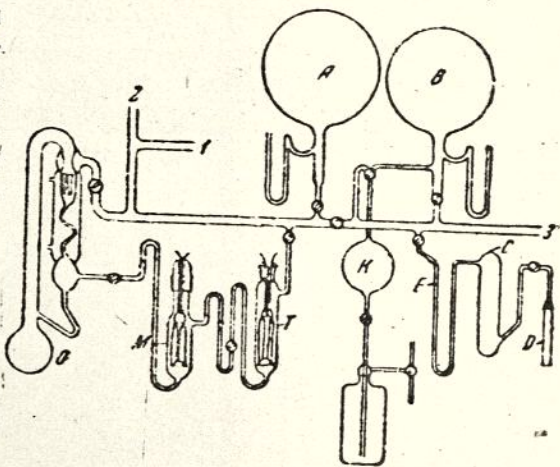


Рис. 1.

Для того чтобы нить, находящаяся в измерительном сосуде, сохраняла постоянное сопротивление во время измерения, измерительный сосуд должен в промежутках между опытами находиться при температуре жидкого воздуха. В тех случаях, когда жидкий воздух испарялся и сопротивление нити не сохраняло постоянных значений, измерительный сосуд погружался в жидкий воздух, а нить нагревалась до $200^\circ C$ в течение 15 мин., после чего нить принимала постоянное сопротивление. В постоянстве сопротивления нити мы убеждались следующим образом. В измерительный сосуд напускался легкий водород при давлении 12—15 мм. Измерение давления производилось с точностью до 0,1 мм. Давление в системе можно было менять при помощи крана 1. Измерение сопротивления нити производилось при трех разных давлениях с интервалом в 1,5—2 мм.

Затем водород откачивался, и этот опыт повторялся 3—4 раза. Если кривые, выражающие зависимость между сопротивлением и давлением (полученные из разных опытов), отличались между собой не более чем на 0,02 Ω , то приступали к дальнейшим опытам. Такая проверка нити производилась каждый день до и после опытов.

При исследовании реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ наилучшими условиями опыта оказались следующие. Измерительный сосуд погружался в жидкий воздух, нить нагревалась до 170°K , опыты производились при давлении 12—15 мм. После проверки нити в легком водороде производилось измерение сопротивления нити в тех же условиях (при одной и той же разности потенциалов на концах нити) в тяжелом водороде. Измерение сопротивления нити в тяжелом водороде также производилось при нескольких давлениях.

Разница между сопротивлением нити в легком и тяжелом водороде соответствовала $4\ \Omega$ при общем сопротивлении нити 125—130 Ω . По мере уменьшения концентрации тяжелого водорода сопротивление нити меняется соответственно кривой I рис. 2. Как видно из этого рисунка, сопротивление нити возрастает по мере увеличения концентрации тяжелого водорода. 0 на оси ординат соответствует сопротивлению нити в легком водороде. Полученные результаты прекрасно воспроизводятся и всегда укладываются на кривую I.

Приведенные результаты относятся к неравновесной смеси $\text{H}_2 + \text{D}_2$. При пропускании неравновесной смеси $\text{H}_2 + \text{D}_2$ через сосуд М, в котором находилась платиновая проволока, нагретая до 700°C ,

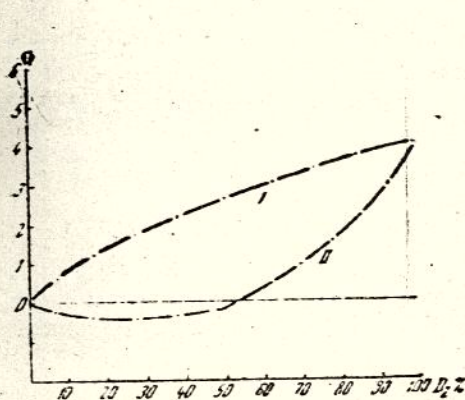


Рис. 2.

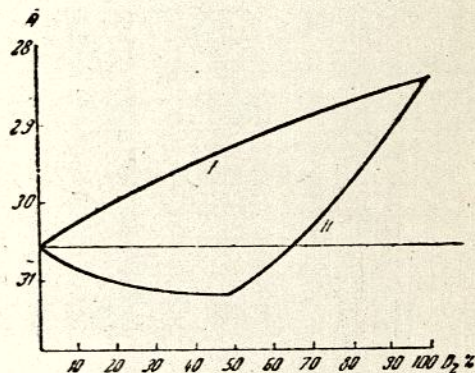


Рис. 3.

можно было наблюдать кинетику перехода этой смеси в равновесную HD. При переходе в равновесную смесь зависимость между сопротивлением нити и общей концентрацией D меняется соответственно кривой II. Эта кривая тоже хорошо воспроизводится.

Как видно из рисунка, сопротивление нити в равновесной смеси значительно меньше сопротивления нити в неравновесной и при концентрациях D до 50% становится даже немного меньше сопротивления нити в легком водороде.

Разница между сопротивлением нити в равновесной смеси и в неравновесной в наших опытах значительно больше, чем в работе Фаркаша. В 50% смеси она равна 2,7 Ω , что при нашей точности измерения соответствует 0,2% D.

Аналогичные кривые могут быть получены, если общую концентрацию D выразить как функцию теплопроводности газовой смеси. Эти кривые изображены на рис. 3. Причем на оси ординат отложена величина A, которая пропорциональна отношению среднего количества отнятого тепла в интервале температур $90\text{—}170^\circ\text{K}$ к средней

массе, вычисленная из равновесных концентраций по следующей формуле:

$$A \sim \frac{D_2\% \int_{90}^{170} C_v^I dT + HD\% \int_{90}^{170} C_v^{II} dT + H_2\% \int_{90}^{170} C_v^{IV} dT}{D_2\% \sqrt{4} + HD\% \sqrt{3} + H_2\% \sqrt{2}}.$$

Кривая I относится к неравновесной смеси, а кривая II — к равновесной.

Данные для теплоемкости H_2 , D_2 и HD приводят к выводу, что в области температур, где существует разница между теплоемкостями этих газов, теплопроводность равновесной смеси должна быть всегда больше теплопроводности неравновесной смеси.

С этой точки зрения непонятен результат А. и Л. Фаркаш¹, согласно которому сопротивление нити в равновесной смеси больше сопротивления нити в неравновесной смеси. Эти результаты были проверены Вирцом³ на большом количестве опытов. Полученные им результаты говорят о плохой воспроизводимости опытов. Форма кривых у Вирца менялась от опыта к опыту, но в большинстве случаев он получал для сопротивления нити в равновесной смеси меньшие значения, чем для неравновесной смеси. Непостоянство хода кривых в работе Вирца, повидимому, объясняется трудностью наблюдать небольшое изменение сопротивления при малых давлениях, а также ничтожными загрязнениями, которые всегда возможны и которые при работе с малыми давлениями оказывают большее влияние, чем при работе с большими давлениями. Необходимо отметить, что при работе с давлениями 12—15 мм градиент температур между стенкой сосуда и нитью должен быть не больше 80—90°. В противном случае получаются невоспроизводимые результаты. Так например, если стенки сосуда находятся при температуре 90°K, а нить при 300°K, то результаты сильно колеблются. Это, вероятно, объясняется быстрым испарением жидкого воздуха. Вирц в своей работе указывает на невозможность измерений при больших давлениях, что на основании полученных нами данных можно объяснить только неправильным подбором температур.

Высокая температура нити (300°K) неудобна также потому, что при этих условиях обмен может происходить на нити. На это обстоятельство указывают Елей и Тук⁴, которые прибегали к отравлению нити активированно адсорбированным водородом.

Горизонтальная часть кривой 2 рис. 2, конечно, неудобна, когда надо измерять обмен при реакции $D_2 + H_2O = HD + DHO$. В этом случае были выбраны следующие условия: стенки сосуда помещались при температуре 203°K, а нить нагревалась до 273°K, т. е. был выбран градиент температур, где теплоемкость легкого и тяжелого водорода мало отличается друг от друга. В этом случае зависимость между сопротивлением нити и концентрацией тяжелого водорода для равновесной смеси выражается кривой, изображенной на

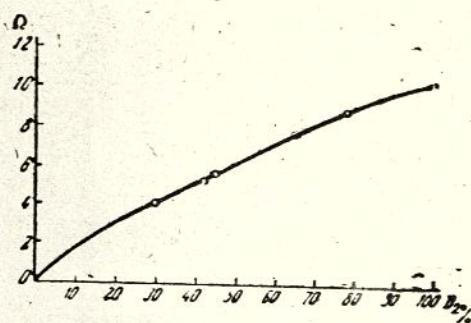


Рис. 4.

рис. 4. Разница между сопротивлением нити в легком и тяжелом водороде была равна $10,3\Omega$ при общем сопротивлении нити 210Ω .

Для получения воспроизводимых результатов температура термостата, в который погружен измерительный сосуд, должна поддерживаться с точностью до $0,1-0,2^\circ$. Как и в предыдущем случае, градиент температур между стенкой измерительного сосуда и нитью не должен превышать $80-90^\circ$. Высокая температура нити (0°C) при этих измерениях не имеет значения, так как водород, находящийся в газообразной фазе, всегда находится в равновесном состоянии.

Москва,
Физико-химический
институт им. Карпова

Поступило в редакцию
23 марта 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Farkas A. a. L. Farkas, Proc. Roy. Soc., 144, 467, 1934.
2. Fayans, Z. physik. Chem., 28, 239, 1935; K. Wirtz, Z. physik. Chem., 30, 289, 1935; 32, 335, 1936; Reitz a. Bonhoefer, Z. physik. Chem., A 57, 1256, 1935; Taylor a. Diamond, J. Am. Chem. Soc., 57, 1256, 1935; Eley a. Tuck, Trans. Farad. Soc., 32, 1425, 1936.
3. K. Wirtz, Z. physik. Chem., 32, 335, 1936.
4. Eley a. Tuck, Trans. Farad. Soc., 32, 1425, 1936.