

KEMIJSKE REAKCIJE V NIZKOTEMPERATURNI PLAZMI

Peter Klampfer in Adolf Jesih, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

Chemical reactions in a low temperature plasma

ABSTRACT

Reactions in a low temperature plasma represent an effective method for the synthesis of certain inorganic and organic compounds. In spite of a great number of chemical reactions in plasma, which were the subject of research, the details about these reactions appeared to be known and studied rarely. Described or mentioned are fields of inorganic and organic chemistry in which there was the most research work done in the past and in which the development of synthetic procedures at nonequilibrium conditions is expected in the future.

POVZETEK

Reakcije v nizkotemperaturni plazmi so učinkovita metoda za sintezo nekaterih anorganskih in organskih spojin. Kljub velikemu številu reakcij v plazmi, ki so bile predmet raziskav, pa so podrobnosti o teh reakcijah znane in študirane bolj redko. Opisana oziroma omenjena so področja anorganske in organske kemije, na katerih je bilo v preteklosti opravljenih največ raziskav in na katerih lahko tudi v bodoče pričakujemo razvoj sintez v neravnotežnih razmerah.

1 Uvod

Plazma je eden izmed načinov dovajanja energije reakcijski zmesi. Plazemski gorilniki in obločne plazme se uporabljajo kot izvir energije pri neposrednem segrevanju ali pa pri segrevanju plinov, ki prenašajo toplotno energijo na reaktante. Pri uporabi takih izvirov energije se reakcije odvijajo pri visokih temperaturah.

Reakcije, ki potekajo v ozonizatorjih in razelektritvenih reaktorjih, pa potekajo pri temperaturah, ki so blizu sobne temperature, zato jih imenujemo nizkotemperaturne in neravnotežne, ker potekajo v neravnotežnih razmerah. Že v prejšnjem stoletju so bile preizkušene možnosti uporabe plazme v kemiji. Prvi eksperimenti in poskusi sintez v plazmi so bili zasnovani tako, da je pričakovani končni produkt nastal v sami plazmi. Takšne kemijske reakcije v plazmi obravnava prispevek. Začetni eksperimenti niso imeli velike uporabne vrednosti, kajti izkoristki reakcij so bili nizki in produkti so bili onesnaženi z velikimi množinami kondenziranih stranskih produktov. Izjema je sinteza ozona /1/. Pri eksperimentih z dvoatomnimi plini in manjšimi molekulami pa so se kmalu pokazali želeni rezultati. Bolj zahtevne so se izkazale reakcije z organskimi molekulami, in sicer zaradi kompleksne strukture in nizke termične stabilnosti. Mnogo eksperimentov z organskimi spojinami se je končalo z nastankom oljnih in polimernih produktov /2/. Kasnejše raziskave pri manjših energijah elektronov in nižjih temperaturah so privedle do številnih uporabnih sintez.

2 Teoretične osnove

Molekule reagirajo v primeru, ko pride do trka pri ustreznih geometriji in kadar imajo dovolj energije. Molekule lahko prejmejo energijo, ki je potrebna za reakcijo na različne načine. Klasični izviri toplote vzbujajo translacijo, rotacijo in vibracijske stopnje, eno za drugo, dokler molekule nimajo energije, ki je večja od aktivacijske energije za določeno reakcijo.

Ionizacijska energija molekule je lahko občutno višja kot aktivacijska. Vendar zaradi postopnega sprejemanja energije pri klasičnem segrevanju molekul ne pride do ionizacije brez predhodnih strukturnih sprememb. Poleg tega ta način vzbujanja molekul ne omogoča vzbujanja do energijskih stanj, ki bi bila višja kot je energija, potrebna za razcep vezi. Če naj generiramo visoko vzbujene molekule, radikale ali ione, moramo dovesti delcu energijo v enem samem ekscitacijskem procesu. Dovajanje energije na takšen način lahko dosežemo s fotokemijskimi tehnikami z uporabo vidne ali ultravijolične svetlobe z energijami od 2 do 5,5 eV. Vzbujanje z višjimi energijami od 5,5 do 9 eV, ni mogoče s fotokemijskimi tehnikami ali klasičnimi izviri toplote, pač pa s trki elektronov. Pri vzbujanju v tem energijskem območju nastanejo visoko vzbujene molekule. Kemija teh je manj znana, vendar omogočajo reakcije, pri katerih je potrebna visoka aktivacijska energija. Posledica prenosa večjih količin energije je nastanek različnih reaktivnih delcev. Pri vzbujanju v klasični kemiji nastanejo pretežno vibracijsko vzbujene molekule, z uporabo fotokemijskih tehnik pa dosežemo, da so molekule vibracijsko in elektronsko vzbujene. Vzbujanje v plazmi poleg tega generira še visoko vzbujene nevtralne molekule, pozitivne in negativne ione. V klasični kemiji so pozitivni ioni v obliki ionskih parov ali solvatiranih ionov, v plazmi pa so prosti, zato kažejo višjo stopnjo reaktivnosti. Visoko vzbujene nevtralne molekule in pozitivni ioni odpirajo nove možnosti v kemiji. Tvrstni delci lahko nastanejo le v plazmi, zato je pričakovati, da bodo postale reakcije v plazmi bolj in bolj pomembne /2/. V plazmi potekajo reakcije med ioni, vzbujenimi in metastabilnimi molekulami, radikali in atomi. Nekatere reakcije v plazmi privedejo do termodinamsko stabilnih anorganskih spojin. Takšne reakcije so manj zanimive, kajti termodinamsko stabilne spojine navadno lahko pripravimo z bolj enostavnimi in bolj ekonomičnimi tehnikami. Nekatere reakcije pa vodijo do termodinamsko nestabilnih produktov, ki imajo nenavadno strukturo in jih je težje pripraviti z drugačnimi tehnikami. Tvrstne reakcije so s stališča kemika bolj zanimive, ker omogočajo sintezo novih nenavadnih tipov spojin /3/.

2.1 Eksperimentalna tehnika

Za sinteze v plazmi je bilo preskušanih in uporabljenih več vrst reaktorjev, ki jih lahko delimo glede na vrsto napajanja z energijo. Reaktorji so lahko priključeni na enosmerno napetost, izmenično napetost nizke frekvence, visokofrekvenčno napetost ali pa je izvir energije magnetron v primeru mikrovalovnega reaktorja.

V preteklosti je bil na področju kemije najbolj pogosto uporabljen stekleni radiofrekvenčni reaktor, kjer je plazma kapacitivno ali induktivno sklopljena (slika 1), v sedanjem času pa ga izpodriva mikrovalovni reaktor, predvsem zaradi cene in enostavnega upravljanja.

Razmere, pri katerih navadno potekajo reakcije v laboratorijskih plazemskih reaktorjih, so naslednje: energija elektronov 1 - 10 eV, gostota elektronov $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$,

moč 5 -1000 W. Tlak v reaktorju je od 0,1 mbar do 10 mbar. Pri nižjih tlakih je povprečna prosta pot elektronov predolga in so trki prerediti, pri višjih tlakih pa je povprečna prosta pot elektronov prekratka in lahko pride do preboja. Pretok plina skozi reaktor pa je navadno okrog $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Radiofrekvenčni reaktorji navadno delujejo pri frekvenci 13,5 MHz, ki je rezervirana za industrijske naprave /4/.

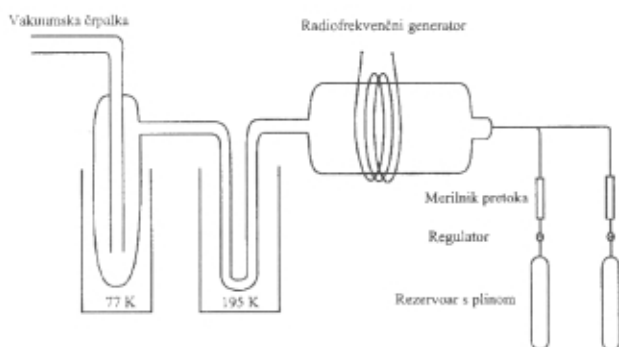
2.2 Vrste reakcij

Reakcije v plazmi delimo na homogene in heterogene. Homogene potekajo med delci v plinski fazi in so posledica neelastičnih trkov med elektroni in težjimi delci ali med samimi težjimi delci, heterogene pa so reakcije med delci v plazmi in trdno snovjo (stene reaktorja ali trdni vzorci) /5/.

Elektroni v plazmi v elektromagnetnem polju pridobijo energijo, ki jo z neelastičnimi trki prenašajo na težje delce v plinu. Posledica so v večini primerov naslednje homogene reakcije: disociacija, ionizacija, disociativna pritegnitev, disociativna ionizacija, vzbujanje in rekombinacija. K reakcijam težjih delcev spadajo reakcije ionov z molekulami in radikalov z molekulami. K reakcijam ionov z molekulami štejemo rekombinacije ionov, prenose naboja, ionizacije z izmenjavo in asociativne odtegnitve. Reakcije radikalov z molekulami pa so prenos naboja, ionizacija, Penningova ionizacija/disociacija, pritegnitev atomov, disproporcionacija, rekombinacija radikalov in kemiluminescenca.

K heterogenim reakcijam sodijo adsorpcija, rekombinacija, deekscitacija metastabilnih delcev, naprševanje in polimerizacija /5/.

Gostota molekul v plinu pri tlaku 1 mbar je približno $3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. V plazmi s povprečno energijo elektronov 1 eV, kjer je disociacijska energija molekul 5 eV in ionizacijska 10 eV, je ocenjena gostota disociiranih molekul 10^{14} cm^{-3} /6/. Gostoti ionov in elektronov v nizkotemperaturni plazmi pa sta navadno od 10^9 - 10^{11} cm^{-3} . Glede na relativne gostote delcev pričakujemo, da so reakcije molekul z radikali bolj pogoste in pomembne kot reakcije molekul z ioni. Čeprav je to res, imajo reakcije ionov z molekulami znaten prispevek v kemiji plazme in poleg tega lahko vplivajo na hitrost posameznih reakcij.



Slika 1: Stekljeni induktivno sklopljeni radiofrekvenčni reaktor za sintezo v plazmi.

3 Kemijske reakcije v plazmi

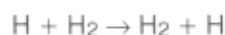
Glede na vrsto reaktantov delimo reakcije v plazmi na anorganske in organske. Prve, ki so bile raziskovane, so bile reakcije elementov kot npr. vodik, kisik, dušik in halogeni v plazmi ter reakcije teh elementov s posameznimi plini /4/.

3.1 Vodik

Rekombinacije: Wood /7/ je že leta 1922 v nizkotemperaturni plazmi pri tlaku od 0,2 do 1,0 mbar dosegel 50-odstotno disociacijo vodikovih molekul v atome in tudi v novejšem času je uporaba plazme za pripravo atomarnega vodika zelo pogosta /8/. Energija vodikovih atomov v plazmi je zelo velika in pri trkih ne pride do rekombinacije, če ne sodeluje tretje telo, ki to energijo prejme /5/. Sledovi vode katalizirajo nastanek atomov vodika in obenem povečajo hitrost rekombinacije z naslednjimi reakcijami /9/:



Dodobra so bile raziskane tudi reakcije zamenjave:



ter reakcije vodika z naslednjimi spojinami oziroma vrstami spojin: nenasičenimi ogljikovodiki /10/, s spojinami ogljika, vodika in kisika /11/, kovinskimi oksidi, halogeniranimi ogljikovodiki, z ogljikovim monoksidom, anorganskimi halidi, ogljikom, s kisikom, z dimetil - živim srebrom, dušikom, amoniakom in s hidrazinom, z vodikovim cianidom, dušikovimi oksidi in žveplovimi oksidi. V plazmi so bili sintetizirani hidridi, borani in vodikovi halogenidi. Raziskane so bile tudi reakcije benzena s tritijem /12/.

3.2 Kisik

Rekombinacija: Dva različna mehanizma sta znana za homogeno rekombinacijo kisika pri sobni temperaturi in tlaku nekaj mbar:

-ozonski mehanizem



-neposredna kombinacijska reakcija



Poleg sinteze ozona so pozornost v preteklosti privlačile naslednje reakcije kisika v plazmi: z ogljikovodiki, s spojinami vodika, ogljika in kisika, tetraklorogljikom, z dušikovimi oksidi, vodikom, žveplom in žveplovimi oksidi, s halogeni, kovinami, z ogljikovim monoksidom in ogljikom, s silicijem, z vodikovim cianidom in amoniakom /12/.

3.3 Dušik

Rekombinacija: Študij rekombinacije dušikovih atomov je pokazal, da njena hitrost ni odvisna od vrste tretjega delca, kadar je $\text{M} = \text{N}, \text{N}_2, \text{Ar}$ ali He :



Raziskovane so bile reakcije dušika z dušikovimi oksidi, s kisikom, z ozonom, organskimi spojinami, amoniakom, s hidrazinom, fosfinom, silicijevimi spojinami, germanijevimi spojinami, borovim trikloridom, vodikovim bromidom, vodikovim kloridom, s fluorom, z ogljikovim monoksidom, ogljikom, vodikom, žveplom in žveplovimi spojinami /12/.

3.4 Halogeni

Nastanek klorovih in bromovih atomov v plazmi je bil objavljen že leta 1933 /13/ in eksperimenti so pokazali, da se atomi klora, broma in joda zelo hitro rekombinirajo na stenah reaktorja. Klorovi atomi preživijo manj kot 20 trkov, atome joda pa je bilo celo težko dokazati zaradi rekombinacije v plinski fazi. Raziskovanih je bilo precejšnje število reakcij halogenov z organskimi hlapnimi spojinami ter z ogljikovim monoksidom, žlahtnimi plini, nikljem, molibdenom, dušikom, s fosforjem in z žveplom /12/.

3.5 Sinteze anorganskih spojin

Sinteza v plazmi je kot metoda v anorganski kemiji pogosto uporabljena predvsem za pripravo spojin elementov glavnih skupin, kajti veliko teh ima pri sobni temperaturi relativno visok parni tlak. Hidridi bora, silicija, germanija, fosforja in arzena v plazmi razpadejo in reagirajo do zmesi spojin z višjo molekulsko maso. Te reakcije so eksotermne. Na ta način so bili pripravljene že znani (tabela 1), kot tudi nekateri novi hidridi, kot npr. B_9H_{15} /14/.

Na enak način so bili iz izhodnih spojin $SiCl_4$, $GeCl_4$ in BCl_3 sintetizirani višji homologe kloridov silicija, germanija in bora /15/.

Tvorba hidrazina v manjših količinah v plazmi vodika in dušika je bila objavljena že leta 1958 /16/, medtem ko nastane hidrazin v večjih količinah pri uporabi amoniaka kot izhodnega materiala. Prvi patenti v zvezi s sintezo hidrazina v plazmi so bili vloženi že v šestdesetih letih /17/.



V plazmi je bil sintetiziran tudi strateški plin NF_3 , in sicer iz elementov fluora in dušika v razmerju 3:1 s 30-odstotnim izkoristkom /18/. Plina tetrafluorhidrazin in

difluorodiazin pa sta bila pripravljena v prirejenem plazemskem reaktorju iz NF_3 z izkoristkom 50 - 60 oziroma 12 - 14 % /19/.

Na začetku šestdesetih let so bile objavljene prve sinteze spojin žlahtnih plinov, in sinteze v plazmi so bile najbolj primeren način priprave fluoridov žlahtnih plinov: XeF_2 /20/, XeF_4 /21/, XeF_6 /22/ in KrF_2 /23/. V nekaterih laboratorijih po svetu še danes pripravljajo izredni oksidant in fluorirno sredstvo KrF_2 s sintezo v plazmi, čeprav je mogoče z novo fotokemično sintezo /24/ pripraviti 4-krat več KrF_2 v časovni enoti (1g na uro).

Z namenom prispevati k pojasnjevanju nastanka življenja na planetu Zemlja je Miller /25/ mešanico plinov, ki naj bi predstavljali Zemljino atmosfero v zgodnjem obdobju, t.j. metana, amoniaka, vodika in vodne pare za en teden izpostavil razelektritvi. Analiza plinov po končani reakciji je poleg metana, amoniaka, vodika in vodne pare pokazala, da je v zmesi tudi ogljikov monoksid, ogljikov dioksid in dušik. Poleg tega so dokazali tudi nastanek manjših količin različnih aminokislin, organske kisline, aldehide, hidrokso spojine in vodikov cianid. Rezultati tovrstnih raziskav kažejo na to, da so osnovne enote za bolj kompleksne molekule ob nastanku in oblikovanju življenja na Zemlji lahko nastale na začetku ob razelektritvah.

S tvorbo radikalov CF_3^* v radiofrekvenčni plazmi je uspelo Lagowu sintetizirati celo vrsto organokovinskih spojin /26/. Kot izvir radikalov je uporabil poleg C_2F_6 tudi C_2H_6 , CF_3SCF_3 , Si_2F_6 in S_2F_{10} (tabela 2.). Metodo je izpopolnil s sokondenzacijo radikalov in kovinskih par na hladni površini (77 K). Ob naknadnem počasnem segrevanju površine pride do kontrolirane reakcije.



S to tehniko je uspelo sintetizirati tudi $Xe(CF_3)_2$ /27/, prvo spojino z vezjo ksenon - ogljik, ki pa je slabo karakterizirana. Prav tako nikoli ni bila potrjena sinteza spojin tipa $M(SF_5)_2$ /26/. CuF in AuF sta nestabilna fluorida, katerih obstoj je bil dokazan šele nedavno, in sicer z uporabo plazme. Med reakcijo v plazmi med parami bakra in mešanico He in F_2 v razmerju 95:5 v pretočnem reaktorju je bil opažen CuF , novi bakrov fluorid, in spektroskopsko karakteriziran /28,29/. Med

Tabela 1: Sinteza hidridov v plazmi /15/

Izhodna spojina	Izolirani produkti
SiH_4	Si_2H_6 , Si_3H_8 , Si_4H_{10} , Si_5H_{12} , Si_6H_{14} , Si_7H_{16} , Si_8H_{18}
GeH_4	Ge_2H_6 , Ge_3H_8 , Ge_4H_{10} , Ge_5H_{12} , Ge_6H_{14} , Ge_7H_{16} , Ge_8H_{18} , Ge_9H_{20}
AsH_3	As_2H_4
B_2H_6	B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , B_6H_{10} , B_9H_{15}
$B_5H_9 (+ H_2)$	$B_{10}H_{16} + \dots$
$B_5H_9 (+ B_2H_6 + H_2)$	$B_8H_{12} + \dots$
$B_{10}H_{14} (+ H_2)$	$B_{20}H_{16} + \dots$

jedkanjem folije iz zlata v radiofrekvenčni plazmi plinov $O_2 + CF_4$ in $O_2 + SF_6$ pa je Saenger leta 1992 opazil optični emisijski trak pri 17757 cm^{-1} , ki bi ga bilo mogoče pripisati AuF^+ , AuO ali AuO^+ /30/. Kasnejši teoretični izračuni so potrdili, da je bil AuF resnično prisoten v Saengerjevem eksperimentu /31/ in avtorji so pokazali, da je AuF v plazmi mogoče sintetizirati /32/.

Tabela 2: V plazmi sintetizirane spojine /26/

Izhodna spojina	Produkt	Izkoristek (%)
HgJ ₂	Hg(CF ₃) ₂	95
	Hg(CF ₃)J	3
TeBr ₄	Te(CF ₃) ₂	20
	Te ₂ (CF ₃) ₂	33
SnJ ₄	Sn(CF ₃) ₄	90
GeBr ₄	Ge(CF ₃) ₄	64
BiJ ₃	Bi(CF ₃) ₃	32
S	S ₂ (CF ₃) ₂	32
	S ₃ (CF ₃) ₂	27
CJ ₃	C(CF ₃) ₄	24
	C(CF ₃) ₃ J	73
C ₆ H ₅ Br	C ₆ H ₅ -CF ₃	15
1-C ₇ H ₁₅ J	1-C ₇ H ₁₅ -CF ₃	20
Hg	Hg(CF ₃) ₂	89
	Te(CF ₃) ₂	10
Te	Te(CF ₃) ₂	10
	Te ₂ (CF ₃) ₂	20
Bi	Bi(CF ₃) ₃	31
Sn	Sn(CF ₃) ₄	8
Ge	Ge(CF ₃) ₄	50
Hg	Hg(CH ₃) ₂	9
Cd	Cd(CH ₃) ₂	31
Bi	Bi(CH ₃) ₃	13
Sn	Sn(CH ₃) ₄	87
Ge	Ge(CH ₃) ₄	16
Hg	Hg(SiF ₃) ₂	26
Bi	Bi(SiF ₃) ₃	21
Te	Te(SiF ₃) ₂	25
Sb	Sb(SiF ₃) ₃	31
Ni	(CF ₃) ₂ Ni[P(CH ₃) ₃] ₃	21
Hg	Hg(SCF ₃) ₂	18
Te	Te(SCF ₃) ₂	17

3.6 Sinteze organskih spojin

Praktično vse organske plinaste, tekoče in trdne snovi reagirajo v plazmi, zato je število vseh možnih reakcij izredno veliko. Reakcije, ki so bile do sedaj preiskovane v večji meri, so naslednje:

- izomerizacije
- eliminacije
- kondenzacije in
- kompleksne večstopenjske reakcije.

izomerizacije

Veliko število organskih spojin izomerizira v plazmi. V mnogih primerih je izomerizacija nepomembna stranska reakcija, lahko pa tudi vodi do glavnega produkta /2,33/ (tabela 3). V klasični organski kemiji potekajo premestitve preko kationov ali karbenov, v fotokemiji pa preko elektronsko vzbujenih molekul. V plazmi so prvi kot drugi, zato je pričakovati različne premestitve, toda le redke so bile raziskane bolj podrobno. Enostavno premestitev predstavlja cis-trans izomerizacija olefinov /2,33,34/ :



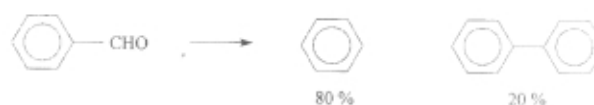
Nekatere izomerizacije vključujejo tudi migracijo substituent kot v primeru arilalkil etrov, ki reagirajo do alkil fenolov:



Podobno reagirajo naftiletil etri do metilnaftolov, in tudi ustrezne dušikove spojine, pri katerih pride poleg izomerizacije tudi do delne fragmentacije. Posebni primeri izomerizacije so reakcije indola, pri kateri nastane benzil cianid, piridina do ciklobutadiena in kinolina do nitrila cimetove kisline (tabela 3).

Eliminacije

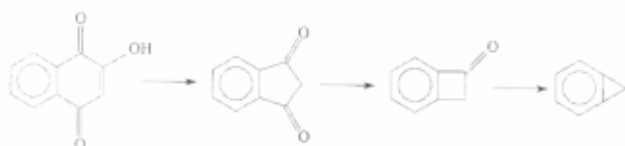
Od vseh organskih reakcij v plazmi so se eliminacije največkrat pokazale kot uporabne v praksi. Glede na razlike v strukturi izhodnih spojin in produktov delimo eliminacije na sedem skupin. Izstopajoče skupine so pogosto vodik ali halogeni ter skupine, vezane na ogljikove atome z relativno šibko vezjo: azo, karbonylne, karboksilne, sulfoksilne in sulfonilne skupine /4/. Pri aldehydih na primer pride do dekarboksilacije, in produkti so enostavni ogljikovodiki /35/ :



Pri molekulah z več takimi skupinami lahko pride do eliminacije v več stopnjah. Takšni procesi so bili raziskovani na primeru kinonov in različnih di- in triketonov /36/:

Tabela 3. Reakcije izomerizacije v plazmi [4,33,34]

Izhodna spojina	Produkt (%), (o - orto, p - para)	Pretvorba (%)
<i>trans</i> -stilben	<i>cis</i> -stilben, 95	20
anisol	krezol, o:48; p:29	67
fenetol	etilfenol, o:41; p:29	-30
<i>N</i> -propil-fenil-eter	propilfenol, o:38; p:19 etilfenol, o:1; p:0.5 krezol, o:7; p:4	-30
1-naftil-metil-eter	metil-1-naftol, 2:48; 4:35	13
2-naftil-metil -eter	1-metil-2-naftol, 45	88
difenil-eter	hidroksibifenil, 2:36; 4:18 dibenzofuran, 9	40
<i>N,N</i> -dimetilanilin	<i>N</i> -metil-toluidin, o:28; p:15	15
<i>N</i> -metilanilin	toluidin, o:28; p:6	6
ciklooktatetraen	stiren, 40	80
pirol	<i>cis-trans</i> -kroton nitril, 57	6
kinolin	nitril cimetove kisline, <i>cis</i> :5; <i>trans</i> :33	8



- čiste spojine reagirajo do zmesi različnih spojin
- med strukturo izhodnih spojin in produktov je le šibka zveza
- deloma pride do tvorbe polimernih materialov.

Kondenzacije

Pri kondenzaciji pride do kombinacije dveh molekul in pri tem se odcepita dva atoma ali skupini.



Izstopajoče skupine so navadno vodik ali halogeni ter šibko vezane skupine. Veliko raziskav je bilo opravljenih na področju kondenzacije silanov [2]. Mono-, di- in trimetilsilani eliminirajo vodik in nastanejo disilani. Tetrasubstituirani ogljikovi atomi reagirajo podobno kot tetraklorosilani do C_2X_6 :



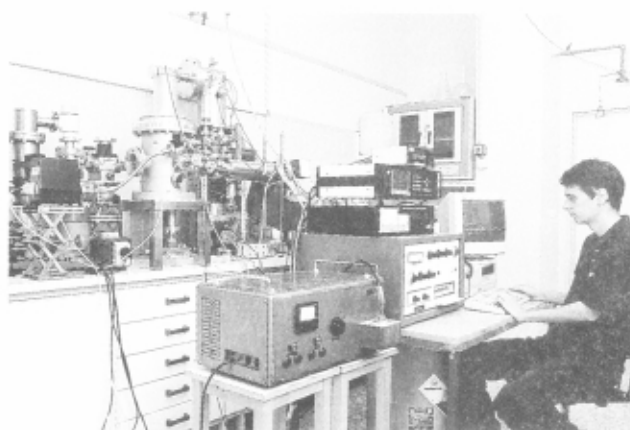
Kompleksne večstopenjske reakcije

Poleg reakcij v plazmi, kjer pride le do delnih strukturnih sprememb, poznamo tudi sinteze, pri katerih je v strukturi izhodnih spojin in produktov zelo malo podobnosti. Značilen primer takšne reakcije je sinteza kompleksnih molekul iz enostavnih izhodnih spojin, kot je Millerjeva sinteza aminokislin [25]. Obsežna literatura obstaja o reakcijah ogljikovodikov v plazmi [37]. Ogljikovodiki reagirajo v neravnotežni plazmi predvsem v odvisnosti od kontaktnega časa in moči reaktorja. Značilni rezultati tovrstnih reakcij so naslednji:

- nasičeni in v večini primerov tudi nenasičeni ogljikovodiki oddajajo vodik, ki je pogosto glavni produkt

4 Raziskave v Sloveniji

Raziskovalno delo na področju kemijskih reakcij v nizkotemperaturni plazmi pri nas poteka v Odseku za anorgansko kemijo in tehnologijo na Institutu "Jožef Stefan" od leta 1996. Predmet teh raziskav je razkroj žveplovih fluoridov, reakcije anorganskih in organskih spojin z različnimi anorganskimi fluoridi v radiofrekvenčni plazmi [38] in modifikacija površin polimernih materialov s plazmo (Slika 2).



Slika 2: Radiofrekvenčni plazemski reaktor, ki je povezan z masnim spektrometrom, Odsek za anorgansko kemijo in tehnologijo na Institutu "Jožef Stefan"

5 Sklep

Kemijske reakcije v nizekotemperaturni plazmi potekajo v neravnotežnih razmerah. Obravnavane so reakcije, pri katerih produkti nastanejo v sami plazmi. Termodinamsko nestabilni produkti z nenavadno strukturo, ki lahko nastanejo v plazmi, pomenijo možnost sinteze novih nenavadnih spojin. Prve reakcije v plazmi, ki so bile raziskovane, so reakcije elementov s posameznimi plini. V plazmi je bilo sintetiziranih veliko število anorganskih spojin, najštevilnejši so bili hidridi, kloridi in fluoridi. Nestabilna fluorida CuF in AuF sta bila dokazana v plazmi. Domala vse organske snovi pri razelektrivni reagirajo in reakcije izomerizacije, eliminacije, kondenzacije in kompleksne večstopenjske reakcije so bile raziskovane v večji meri.

6 LITERATURA

- /1/ H. Suhr, Plasma Chemistry: Principles and Problems, Physics of Ionized Gases, Proceedings of Invited Lectures given at the VIII. International Summer School on the Physics of Ionized Gases, ed. B. Navinšek, Dubrovnik, Yugoslavia, August 27 - September 3, 1976, 783-793
- /2/ H. Suhr, Plasma Chem. Plasma Process. 3, 1983, 1-61
- /3/ W. L. Jolly, The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1970
- /4/ H. W. Boenig, Plasma Science and Technology, Cornell University Press, Ithaca and London, 1982
- /5/ A. Grill, Cold Plasma in Materials and Fabrication, IEEE Press, New York, 1993
- /6/ F. Jansen, Plasma Deposited Thin Films, eds. J. Mort, F. Jansen, CRC Press, Boca Raton, FL: 1986
- /7/ R. W. Wood, Proc. Royal Soc., A102 (1922) 1
- /8/ M. Mozetič, Vakuumist, 15, 1, (1995) 18-22
- /9/ F. S. Larkin, B. A. Thrush, 10th Int. Symp. Combust., The Combustion Institute, 1965, 397
- /10/ P. E. M. Allen, H. W. Melville, J. C. Robb, Proc. Royal Soc. (London), A218 (1953) 311
- /11/ E. W. Steacie, Atomic and Free Radical Reactions, NY, 2nd Edn., 1954
- /12/ F. K. McTaggart, Plasma Chemistry in Electrical Discharges, Elsevier, Amsterdam, 1967
- /13/ W. H. Rodebusch, W. C. Klingelhoefer, J. Am. Chem. Soc., 55 (1933) 130
- /14/ W. V. Kotlensky, R. Shaeffer, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 4517
- /15/ W. L. Jolly, Inorganic Synthesis with Electric Discharges, Chemical Reactions in Electrical Discharges, Eds. B. D. Blaustein, Advances in Chemistry Series No. 80, American Chemical Society, Washington, D.C., 1969, 157
- /16/ G. B. Kistiakowsky, G. G. Volpi, J. Chem. Phys., 28 (1958) 665
- /17/ Ger. Pat. 1,144,238 (1963); Brit. Pats. 915,771 (1963); 958,772; 958,776-8 (1964)
- /18/ W. Maya, Inorg. Chem. Am. Chem. Soc., 3/7 (1964) 1063
- /19/ J. W. Frazer, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 166
- /20/ D. E. Milligan, D. Sears, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 823
- /21/ A. D. Kirstenbaum, L. V. String, A. V. Grosse, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 360
- /22/ A. D. Kirstenbaum, L. V. String, A. V. String, A. V. Grosse, Noble Gas Compounds, Univ. of Chicago Press, Illinois, 1963, 73
- /23/ F. Schreiner, J. G. Malm, J. C. Hindman, J. Am. Chem. Soc., 87 (1965) 25
- /24/ J. Slivnik, A. Šmalc, K. Lutar, B. Žemva, B. Frlec, J. Fluorine Chem., 5 (1975) 273-274
- /25/ S. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., 77 (1964) 1320
- /26/ R. J. Lagow, J. A. Morrison, Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Eds. J. H. Emeleus, A. G. Sharpe, Academic Press, NY, 1980, 177 - 210
- /27/ L. J. Turbini, R. E. Aikman, R. J. Lagow, J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun. (1992) 53
- /28/ P. Baltayan, F. Hartmann, J. C. Pebay-Peyroula, N. Sadeghi, Chem. Phys., 120 (1988) 123
- /29/ U. Näher, A. Bracker, X. R. Chen, P. Jakob, J. Warner, J. Phys. Chem., 95 (1991) 8376
- /30/ K. L. Saenger, C. P. Sun, Phys. Rev., A46 (1992) 670
- /31/ P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, Chem. Phys. Lett., 218 (1994) 362
- /32/ D. Schroeder, J. Hrusak, I. C. Tornieporth-Oetting, T. M. Klapoetke, H. Schwartz, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 33 (1994) 212
- /33/ H. Suhr, U. Schücker, Synthesis, 431 (1970)
- /34/ H. Suhr, R. I. Weiss, Z. Naturforsch., 256, (1971) 41
- /35/ H. Suhr, G. Kruppa, Liebigs Ann. Chem., 1 (1971) 744
- /36/ A. Szabo, Doktorska Disertacija, Tübingen (1975)
- /37/ H. Drost, Plasmachemie, Akademie-Verlag, Berlin (1978)
- /38/ P. Klampfer, T. Skapin, B. Kralj, D. Žigon, J. S. Thrasher, A. Jesih, Reactions in a Low Temperature Plasma of Gases SF_6 and CF_3SF_5 , 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, August 29 - September 2, 1998

JOINT-8 - osma združena vakuumska konferenca sosednjih dežel

Pulj, 4.-9. junij 2000

Hrvatsko društvo za vakuumsko tehniko, ki tokrat organizira tradicionalno in priljubljeno vakuumsko konferenco Hrvaške, Avstrije, Slovenije in Madžarske, si je za prizorišče izbralo starodavno obmorsko mesto Pulj. Kot navadno bo srečanje obravnavalo vsa standardna področja (tj. merilno tehniko, vakuumske elemente in naprave, znanost o površinah in njeno uporabo, plazmo, elektronske materiale, nanometrične strukture ter vakuumsko znanost, metalurgijo in tehnologije).

Potekalo bo od ponedeljka do petka v modernem hotelu blizu morja, delovni jezik bo angleški.

Kotizacija je 400 DEM (za študente 200 DEM), prispevki bodo objavljeni v reviji Vacuum, kontaktna oseba je dr. M. Milun (Institute of Physics, PO Box 304, 10000 Zagreb, Croatia, tel. +3851-4680211, e-pošta: milun@ifs.hr), sicer pa najdete vsa obvestila in sprotne informacije (rok za oddajo povzetkov prispevkov je 1. marec!) na internetu "<http://faust.irb.hr/~JVC8/>".

Doslej so znana že skoraj vsa vabljená predavanja in večina razstavljalcev, ki bodo sodelovali s prospekti in manjšimi eksponati. Prav je, da bi s svojo udeležbo pokazali našo (slovensko) naklonjenost in podporo tej, tudi naši strokovni prireditvi, ki bo kot vedno kraj za izmenjavo znanj in druženja.

Ta prireditve bo letos istočasno tudi **7. strokovno srečanje hrvaških in slovenskih strokovnjakov s področja vakuumske tehnike in tehnologij.**