

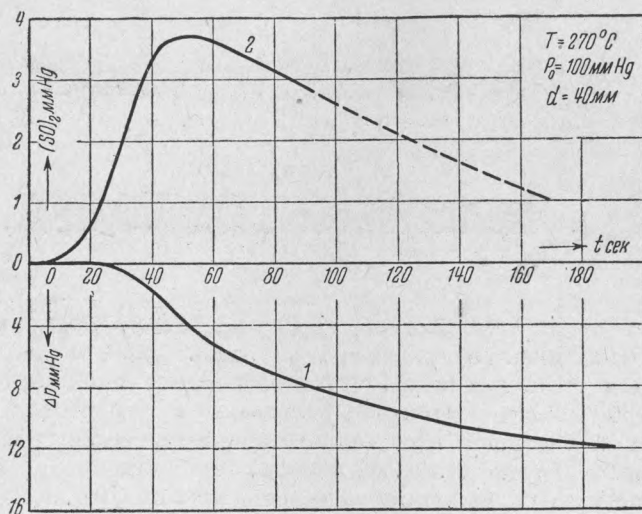
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Д. С. ПАВЛОВ, Н. Н. СЕМЕНОВ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

**SO—ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ПРОДУКТ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
СЕРОВОДОРОДА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 10 VI 1940)

Реакция окисления сероводорода, идущая в широком интервале давлений и температур, имеет сложную кинетическую картину, напоминающую отчасти реакции окисления углеводородов. В этом случае наблюдается вполне измеримая медленная реакция окисления, переходящая в области низких давлений и высоких температур в реакцию цепного воспламенения и во взрыв теплового характера при соответствующих условиях давления и температуры.



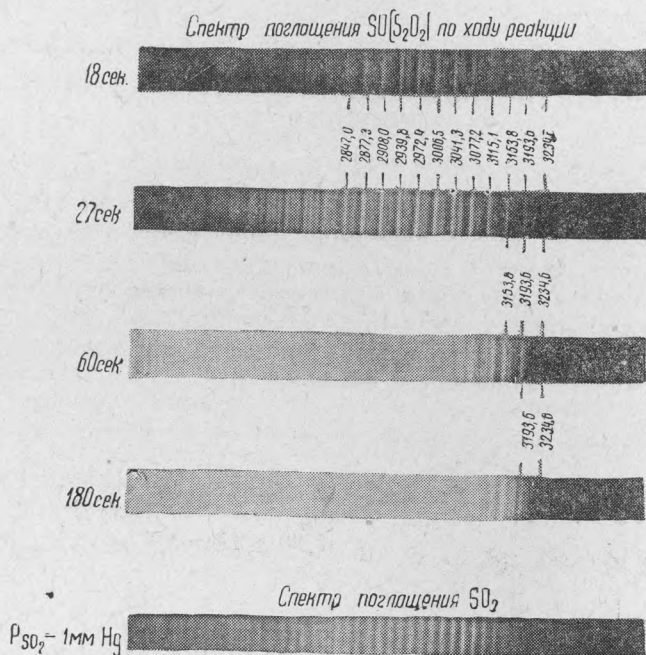
Фиг. 1.

Реакция сопровождается изменением давления, отвечающим брутто-уравнению  $H_2S + 1,5 O_2 = H_2O + SO_2$ . На фиг. 1 (кривая 1) дана зависимость уменьшения давления  $\Delta p$  от времени в результате медленной реакции для одной точки области  $(p, T)$   $T = 270^\circ C$ ,  $p_0 = 100$  мм Hg стехиометрической смеси.

Кинетическая кривая, включая явно выраженный период индукции, равный в этих условиях  $\sim 27$  сек., типична для автокаталитических реакций типа вырожденного взрыва, но имеет максимум скорости

(точка перегиба кинетической кривой), соответствующий выгоранием порядка 10—15% (1).

При детальном изучении медленной реакции кинетическим методом было обнаружено, что в процессе реакции образуются сравнительно устойчивые промежуточные продукты. Используя в качестве индикатора на промежуточные продукты самую кинетику реакции (в этом существе кинетического метода), удалось показать, что некоторые активные центры, осуществляющие реакцию, накапливаются во время периода индукции медленной реакции по экспоненциальному закону и при закалке реагирующей смеси охлаждением до комнатной температуры (перепуск из горячего реакционного сосуда в эвакуированный



Фиг. 2.

сосуд при комнатной температуре) медленно гибнут со временем, причем полное исчезновение наблюдается лишь через несколько часов. Тем же методом было показано, что исчезновение промежуточных продуктов следует мономолекулярному закону с константой скорости, экспоненциально растущей при увеличении температуры (2).

В прежних работах Н. Н. Семенова, анализировавших кинетику реакций окисления, содержащих серу соединений ( $CS_2$ ,  $COS$ ,  $H_2S$ ), постулировалось обычно присутствие в качестве промежуточного продукта монооксида серы  $SO$ .

В 1933 г. Шенк, пытаясь получить монооксид серы методом электролиза в  $SO_2$  и парах серы, обнаружил в спектре поглощения смеси характерные полосы в области 2490—3400 Å, приписанные им  $SO$  (4). В дальнейших своих и совместных с Кордесом работах Шенк изучил свойства полученного им соединения, указав, в частности, на большую его устойчивость (около двух суток) и возможную димеризацию (полную или частичную) в виде молекул  $S_2O_2$ .

Поскольку свойства промежуточных продуктов, обнаруженных при окислении  $H_2S$ , во многом напоминали описанные Шенком свойства  $SO$

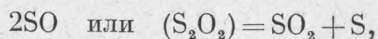
(или  $S_2O_2$ ), был снят спектр абсорбции  $H_2S:O_2$ -смеси, выдержанной определенное время в реакционном сосуде и затем перепущенной в находящуюся при комнатной температуре абсорбционную трубку с кварцевыми окошками. На первом же снимке были получены характерные интенсивные полосы поглощения, ранее приписанные Шенком  $SO(S_2O_2)$  (фиг. 2).

Интенсивность полос поглощения растет по периоду индукции и по ходу самой реакции вплоть до выгораний, примерно соответствующих максимуму скорости, после чего начинается медленный спад интенсивности.

Фотометрирование снятых на одном негативе спектров, отвечающих различным временам пребывания  $H_2S:O_2$ -смеси в реакционном сосуде, позволило дать относительный ход концентрации  $SO(S_2O_2)$  по периоду индукции и по ходу реакции, хотя при больших выгораниях ( $>40\%$ ) из-за наложения спектра поглощения  $SO_2$  полученные данные имели лишь ориентировочный характер.

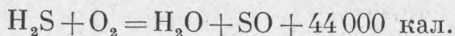
Относительный ход концентрации  $SO(S_2O_2)$  по периоду индукции вполне удовлетворительно совпадает с данными, ранее полученными кинетическим методом. Также совпадают данные по проверке, по интенсивностям полос поглощения, остальных характеристик промежуточных продуктов (время жизни, температурный коэффициент гибели и др.).

Для решения вопроса об абсолютных концентрациях активного продукта была использована реакция гибели



приводящая к образованию  $SO_2$  и серы, выделяющейся на стенках холодного сосуда.

Сравнивая интенсивности полос поглощения  $SO_2$ , образовавшегося в результате гибели активного продукта, с интенсивностью полос  $SO_2$ , взятого при различных давлениях, было установлено, что абсолютная концентрация пар  $SO$ , обозначенных  $[SO]_2$ , или молекул  $S_2O_2$  меняется по ходу реакции, как показано на фиг. 1 (кривая 2). Пунктиром обозначен участок кривой (после  $40\%$  выгорания), имеющий в силу указанных выше обстоятельств ориентировочный характер. Таким образом показано, что такое «экзотическое» соединение, как  $SO$ , образуется в значительных концентрациях в ходе химической реакции. Элементарной реакцией, приводящей к образованию  $SO$ , следует считать, по видимому, экзотермическую реакцию



Непосредственный анализ отдельных этапов реакции по ее ходу затруднен, но не невозможен.

Дальнейшее изучение промежуточных продуктов комбинированием чисто кинетических методов с методом спектров поглощения позволяет надеяться, что механизм по крайней мере одной сложной реакции будет проанализирован полностью и во всех деталях.

Лаборатория кинетики цепных реакций  
Института химической физики  
Ленинград

Поступило  
13 VI 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Эмануэль, Журн. физ. химии (в печати) (1940). <sup>2</sup> Н. Семенов, Journ. of Chem. Phys., **7**, 683 (1939); Н. Н. Семенов и Н. М. Эмануэль, ДАН (в печати) (1940). <sup>3</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции (1934). <sup>4</sup> P. W. Schenk, ZS. anorg. u. allgem. Chem., **211**, 150 (1933).