

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Я. МАРКОВСКИЙ, З. Н. МАЗУР и С. И. ЭЛЬКИНА

**О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ДОБАВОК
В РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 IV 1953)

Как было ранее показано лабораторными и заводскими опытами (¹⁻³), скорость образования сероуглерода из элементов в сильной степени зависит от происхождения и структуры применяющегося углеродистого материала, а также от наличия в нем минеральных примесей. Благоприятное катализирующее действие минеральных добавок особенно сильно проявляется в случае применения щелочных солей и, в частности, карбонатов и сульфатов натрия, калия, лития и цезия. Однако и другие минеральные примеси оказывают то или иное влияние на скорость реакции образования CS_2 .

Было также показано (²), что влияние щелочных добавок является каталитическим и не может быть объяснено вторичными последствиями действия минеральных солей на углеродистый материал, например в результате увеличения степени дисперсности или развития поверхности угля, как это имеет место при получении активных углей. Однако механизм процессов, происходящих в результате действия минеральных добавок, остается до сих пор не вполне ясным.

В данной статье приводятся некоторые дополнительные экспериментальные данные по рассматриваемому вопросу.

Принцип применявшейся экспериментальной методики был описан в другом месте (^{1, 2}). Методика эта была несколько усовершенствована, после чего позволяла определять относительную скорость образования CS_2 по реакции $C + S_{2\text{пар}} = CS_2$ в стандартном объеме гранулированного углеродистого материала при прохождении через него паробразной серы при различных скоростях подачи последней.

Опыты проводились на приготовленных в лаборатории образцах березового и сахарного угля, прокаленных при 800° . В опытах применялось 10 мл угля (грануляция 1,75—2,5 мм) в трубке диаметром 25 мм. Введение минеральных добавок производилось импрегнированием угля растворами соответствующих солей под вакуумом.

Экспериментальные данные, полученные в опытах при температурах 900 и 1000° при скорости подачи серы 1,14 г/мин, представлены в табл. 1.

Полученные данные подтверждают сильное каталитическое действие добавок Na_2CO_3 и $AgNO_3$.

Из значений относительных скоростей образования CS_2 при 900 и 1000° при различных скоростях тока паробразной серы по формуле Аррениуса были вычислены кажущиеся значения энергии активации, представленные в табл. 2.

Полученные данные четко показывают значительное снижение кажущейся энергии активации для реакции образования сероуглерода из эле-

ментов в случае введения добавок щелочных солей и AgNO_3 , причем низкие значения энергии активации для березового угля по сравнению с сахарным обусловлены зольностью березового угля, ибо, как известно, зола последнего содержит примерно 50% щелочных солей.

Таблица 1

Материал	Зольность материала и содержание минер. добавок, в вес. %	Скорость образования CS_2 в г/мин	
		при 900°	при 1000°
Сахарн. уголь	Зольн. 0,3	0,32	0,73
Сахарн. уголь с добавкой Na_2CO_3 . . .	Na_2CO_3 0,3	0,40	—
Берез. уголь обеззоленный	Зольн. 0,5	0,45	—
Берез. уголь	Зольн. 2,0	0,51	0,75
Берез. уголь с добавкой Na_2CO_3 . . .	Na_2CO_3 3,4	0,74	0,90
Берез. уголь с добавкой AgNO_3 . . .	AgNO_3 5	0,60	0,79
Донецкий антрацит, пласт Ремовский . . .	Зольн. 4,7	0,22	—

Аналогичное действие щелочных солей было показано в работах ряда исследователей для реакций углерода с кислородом и углекислым газом (4, 5).

В связи с этим интересно отметить параллелизм в каталитическом действии различных минеральных добавок на березовом угле в рассматриваемой реакции и по отношению к кислороду, если характеризовать последнее по температурам воспламенения, определенным по ранее описанному методу (6).

Из сопоставления данных табл. 1 и 2, а также уже опубликованных данных (2) видно, что как раз те добавки, которые наиболее эффективно снижают температуру воспламенения древесного угля в струе кислорода, дают наибольший каталитический эффект и в реакции образования CS_2 .

При обсуждении вопроса о возможном механизме каталитического действия щелочных добавок следует указать, что для реакции образования CS_2 , несомненно, должна быть отвергнута теория «переносчиков

кислорода», развитая рядом исследователей (7, 8), ибо в этом случае следует предполагать возможность восстановления до металлов соответствующих сульфидов, в которые неизбежно превращаются все минеральные добавки при контакте с серой и углеродом, т. е. реакций типа:



Для щелочных сульфидов возможность восстановления углеродом до металлов мало вероятна по термодинамическим соображениям. Качествен-

ные опыты, проведенные при 900 и 1000°, подтвердили отсутствие даже следов CS₂ при взаимодействии Na₂S с древесным углем.

С другой стороны, опытами по разложению в вакууме (при давлении 0,5—1 мм рт. ст.) твердых продуктов взаимодействия березового угля с серой, проведенными по методике Вибо (9), причем сероуглерод определялся количественно в виде осадка с триэтилфосфином, показано, как это видно из данных табл. 4, что щелочные добавки значительно облегчают распад образующихся на угле поверхностных сульфидов и снижают температуру начала отщепления сероуглерода.

Тем самым в известной мере подтверждается точка зрения, согласно которой действие щелочных добавок заключается в облегчении очистки поверхности угля от поверхностных сернистых соединений, что способствует увеличению скорости реакции образования CS₂.

Тот факт, что отщепление CS₂ происходит ступенчато при разных температурах, говорит о наличии на поверхности угля поверхностных соединений различной степени прочности. Характерно также и то, что уголь, оставшийся после опытов получения CS₂ при температурах 900

Таблица 3

Березовый уголь	Добавка в вес. %	Т-ра воспламен. в ° в струе O ₂
Обеззолненный	—	385
Зольн.2%	—	360
С добавкой Na ₂ CO ₃	3,3	280
Na ₂ CO ₃	8,5	260
Na ₂ SO ₄	4,0	328
Na ₂ S	2,5	340
NaOH	4,5	302
K ₂ CO ₃	2,6	282
K ₂ SO ₄	3,6	282
AgNO ₃	1,3	300
CuSO ₄	7,0	360
FeSO ₄	1,5	425
NiSO ₄	1,7	405

Таблица 4

№№ опытов	Способ обработки угля	Зольность угля в %	Количество CS ₂ в г, откачан. из 2 г угля при т-рах		
			600—700° 1 час	900° 3 часа	1000—1100° 3 часа
1	Берез. уголь, обработ. серой в запаян. ампуле из пирекса при 600° 10 час. и экстрагиров. толуолом в течение 100 час.; S до опыта 22,5%, после опыта 18,6%	1,7	CS ₂ нет, значит. выделение серы	0,004	0,003
2	Берез. уголь, импрегниров. Na ₂ CO ₃ и обработ., как в опыте № 1; S до опыта 25,9%, после опыта 16,5%	После импрегниров. 3,3	То же	0,023	0,049
3	Тот же уголь, что и в опыте № 1	1,7	.	следы	0,008
4	Тот же уголь, что и в опыте № 1, с добавкой 3% мелкого порошка Na ₂ CO ₃	—	.	0,019	0,022
5	Уголь, обработ. парообразн. серой при атмосферн. давлении 10 мин. при 900° и экстрагиров. толуолом; S до опыта 10,1%, после опыта 7,0%	1,7	.	следы	0,036
6	Тот же уголь, что и в опыте № 5, с добавкой 3% Na ₂ CO ₃ ; S до опыта 10,1%, после опыта 7,2%	—	Следы CS ₂ и значит. выделение серы	0,019	0,013
7	Сахарн. уголь, обработ., как в опыте № 5; S до опыта 5,2%	0,3	CS ₂ нет, значит. выделение серы	нет	нет
8	Сахарн. уголь, тот же, что в опыте № 7, с добавкой 3% Na ₂ CO ₃	0,3	0,010	0,033	0,006

и 1000°, после экстрагирования из него растворенной серы оказывается способным при нагреве в вакууме отщеплять некоторые, правда небольшие, количества CS_2 .

Можно предполагать также, что специфика действия щелочных добавок связана с известной из литературы (¹⁰, ¹¹) способностью их давать топохимические соединения с решеткой графита, внедряясь между плоскими сетками ее и тем самым ослабляя, за счет насыщения металлической валентности углерода, прочность связи внутри шестичленных колец.

Государственный институт прикладной химии
Ленинград

Поступило
19 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Я. Марковский, ДАН, **31**, № 4, 348 (1941); ЖЛХ, **10**, № 4, 624 (1937); **15**, № 5 (1942). ² Л. Я. Марковский, Тр. ГИПХ, в. 39, 124 (1947); Журн. хим. пром., № 10 (1946). ³ Л. Я. Марковский, В. И. Трубицын, Авт. свид. №№ 35424 и 42385. ⁴ J. D. Lambert, Trans. Farad. Soc., **32**, 452 (1936); **34**, 1080 (1938). ⁵ О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, 1950, стр. 163 и 207. ⁶ Л. Я. Марковский, Химия тверд. топлива, **7**, 574 (1936). ⁷ C. Kröger, Angew. Chem., **52**, 129 (1939). ⁸ В. Neumann, A. van Ahlen, Brennst. Chem., **15**, 61 (1934). ⁹ J. P. Wibaut, Z. anorg. Chem., **211**, 398 (1933); Rec. Trav. Chim., **49**, 121 (1930); **43**, 731 (1924). ¹⁰ U. Hofmann, Ergebn. exakt. Naturwiss., **18**, 229 (1939). ¹¹ K. Fredenhagen, H. Suck, Z. anorg. Chem., **178**, 353 (1929).