

ЗАКИСЬ-ОКИСЬ КОБАЛЬТА КАК КАТАЛИЗАТОР СОЖЖЕНИЯ И ПОГЛОТИТЕЛЬ ОКИСЛОВ СЕРЫ

С. М. АТАШЯН и А. А. АБРАМЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 III 1971

Разработан простой и быстрый весовой метод одновременного микроопределения углерода, водорода и серы в органических соединениях. Окислы серы количественно поглощаются закись-окисью кобальта с образованием CoSO_4 .

Рис. 1, табл. 4, библиограф. ссылки 6.

В 1959 году Климовой и Мухиной [1] был предложен метод одновременного и раздельного микроопределения углерода, водорода и серы. Авторы экспериментально установили, что окись кобальта при $400\text{--}500^\circ$ поглощает только окислы серы и не поглощает галогенов. Предполагают, что прокаленное при 800° кислородное соединение кобальта соответствует формуле Co_2O_3 . Однако это предположение, по нашему мнению, не оправдывается, поскольку свободная от кристаллизационной воды окись кобальта Co_2O_3 существует только в интервале температур $180\text{--}350^\circ$ [2,3].

При повышении температуры и прокаливании до 800° трехокись кобальта переходит в закись-окись кобальта Co_3O_4 [2], устойчивую до 900° . Дальнейшее повышение температуры превращает Co_3O_4 в закись кобальта CoO [3]. Таким образом, упомянутые авторы работали не с окисью, а с закись-окисью кобальта.

Наши предположения подтверждены химическим и рентгеноструктурным анализами (табл. 1).

Как видно из таблицы, только две линии 12 и 13 соответствуют формуле Co_2O_3 , остальные двадцать—закись-окиси кобальта Co_3O_4 .

При объемном определении серы [1] это обстоятельство не имеет существенного значения. При весовом же ее определении уточнение формулы окиси кобальта необходимо для выявления фактора пересчета. Объемный метод определения серы очень трудоемкий и не годится для серийного анализа. Мы предлагаем весовой вариант ее определения, выгодно отличающийся от метода Климовой и Мухиной тем, что он пригоден для серийных анализов.

Для поглощения и последующего количественного весового определения серы нами использована гранулированная закись-окись кобальта (Co_3O_4), помещенная в специальный пришлифованный к трубке для сжигания аппарат и нагреваемая до $400\text{--}500^\circ$.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа* поглотителя
окислов серы (закись-окись кобальта)**

№ линий	J	dhkl	№ линий	J	dhkl
1	3	3,12	12	8	1,54***
2	5	2,82	13	9	1,42***
3	4	2,64	14	2	1,35
4	10	2,40	15	3	1,19
5	3	2,30	16	5	1,15
6	3	2,20	17	3	1,14
7	7	1,99	18	3	1,10
8	1	1,80	19	4	1,03
9	5	1,70	20	6	1,01
10	5	1,63	21	2	0,99
11	4	1,56	22	3—4	0,98

* Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории НИГМИ (Ереван).

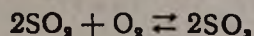
** Условия съемки рентгенограммы порошка № 884: трубка БСВ-4; Fe анод; $D = 57,1$ мм; $d = 0,5$ мм; 38 кВ; 10 мА; экспозиция (h) = 18 часов.

*** Co_2O_3 .

Проведены холостые опыты и сожжены азотсодержащие органические вещества в течение 25 минут при температуре поглотителя 400—500°. После удаления нагревательной печи через поглотительный аппарат пропускался ток кислорода в течение 8—10 минут, аппарат охлаждался и взвешивался на 18-ой минуте. Опыты показали, что поглотительный аппарат с закись-окисью кобальта не меняется в весе, т. е. не поглощает окислов азота (табл. 2). Для определения гигроскопичности Co_2O_3 , поглотительный аппарат после холостого опыта взвешивался через каждые пять минут. Изменения веса не наблюдалось, следовательно Co_2O_3 не гигроскопична.

Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы в органических соединениях. На основании вышеизложенного можно было ожидать удовлетворительных результатов при сожжении органических соединений, содержащих углерод, водород и серу. В случае серусодержащих органических веществ печь окислительной зоны и аппарат со шлифом должны находиться очень близко друг к другу, т. е. место соединения шлифа должно нагреваться, чтобы в нем не конденсировалась серная кислота, образующаяся при сожжении, по окончании которого маленькую подвижную печь (для сожжения навески) следует придвинуть к печи окислительной зоны и пропустить ток кислорода в течение 5—10 минут для удаления накопившейся в ней серной кислоты. При нагревании окислительной зоны до 950° анализ серусодержащих органи-

ческих соединений можно проводить без платинового катализатора [4] при избытке кислорода. С другой стороны, известно, что при сжигании серосодержащих органических соединений без катализатора с избытком кислорода 93,4% серы переходит в SO_2 , а в присутствии платинового катализатора — только 38% [4]. Отмечается также что в реакции



в присутствии платинового катализатора и кислорода при 400° равновесие полностью сдвинуто вправо. Но Коршун показала [4], что при 950° даже в присутствии платиновых контактов равновесие указанной реакции сильно сдвигается влево. Следовательно, в наших условиях наиболее вероятно окисление серы до SO_2 , в присутствии кислорода реагирующая с закись-окисью кобальта с количественным образованием сульфата кобальта.

Таблица 2

Изменение веса поглотительного аппарата для окислов серы

Условия опыта	Скорость тока кислорода, мл/мин	Продолжительность, мин	Вес поглотительного аппарата для поглощения окислов серы, мг		
			до сжигания	после сжигания	привес
Пропускание кислорода через аппарат с закись-окисью кобальта	20	40	0,350	0,379	+0,029
	30	30	0,379	0,364	-0,015
	30	30	0,517	0,540	+0,023
Температура поглотителя $400-500^\circ$	25	40	0,110	0,129	+0,019
			0,129	0,160	+0,031
			0,160	1,189	+0,029
Пропускание в смеси с кислородом продуктов сжигания сахарозы	20	15	1,134	1,160	+0,026
	20	10	1,160	1,179	+0,019
	20	10	1,179	1,154	-0,025
	20	10	1,300	1,329	+0,029
ортодинитробензола	25	15	0,413	0,400	-0,013
			1,214	2,239	+0,025
			1,239	1,219	-0,020
			1,410	1,437	+0,027
			1,344	1,369	+0,025

Привес аппарата с окисью кобальта, как оказалось, полностью соответствует весу SO_3 и, следовательно, фактор пересчета равен

$$\frac{S}{\text{SO}_3} = 0,40049 \approx 0,4005.$$

Для подтверждения правильности выбора этого фактора пересчета были проведены количественные определения серы. Сжигались навески серосодержащего органического вещества (сульфанилиновой кислоты), затем высчитывалось количество поглощенного SO_3 (табл. 3).

Из таблицы 3 видно, что 8,776 мг SO_3 , образовавшиеся от 4 сжиганий, соответствуют 3,51 мг серы. Количество серы вычислено также осаждением. Для этого после анализа содержимое поглотительного ап-

парата обработали водой. На полученный фильтрат действовали $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ для осаждения ионов SO_4 . Получили 25,8 мг BaSO_4 , в котором сера составляет 3,56 мг. Как видим, в обоих случаях результат одинаков. Это говорит о том, что окислы серы в присутствии кислорода и окиси кобальта количественно переходят в SO_4^{2-} .

Таблица 3

Анализ сульфанилиновой кислоты. Ток кислорода
20—25 мл/мин

№ опытов	Вещество	Навеска, мг	Привес SO_2 , мг	Найдено S, %
1	Сульфанилиновая к-та	4,685	2,101	18,17
2		4,739	2,155	18,39
3		4,790	2,248	18,87
4	% S=18,53	4,835	2,272	19,00

Количественное образование сульфата двухвалентного кобальта CoSO_4 проверено сожжением элементной серы. Проводилось 10—12 сожжений по 60—70 мг серы. Рентгенометрический анализ поглотителя показал количественное образование CoSO_4 .

Таблица 4

Результаты рентгенометрического (дифрактометрического) анализа поглотителя после сожжения*

№ линии	λ	d	Поглотитель	№ линии	λ	d	Поглотитель
1	42	4,34	CoSO_4	15	31	2,02	CoSO_4 , Co_2O_3
2	73	4,18	CoSO_4	16	44	1,98	CoSO_4
3	57	3,64	CoSO_4	17	44	1,94	CoSO_4
4	100	3,55	CoSO_4	18	26	1,92	CoSO_4
5	39	2,87	Co_2O_3 , Co_2O_4	19	31	1,81	CoSO_4
6	89	2,65	CoSO_4	20	55	1,76	CoSO_4
7	65	2,61	CoSO_4	21	39	1,75	Co_2O_3
8	76	2,46	CoSO_4 , Co_2O_3	22	31	1,66	CoSO_4 , Co_2O_3
9	36	2,37	CoSO_4	23	39	1,55	CoSO_4 , Co_2O_3
10	19	2,32	Co_2O_3 , Co_2O_4	24	50	1,51	CoO
11	44	2,31	CoSO_4	25	50	1,45	CoSO_4
12	31	2,26	CoSO_4	26	44	1,42	Co_2O_3
13	39	2,14	CoO	27	44	1,41	CoSO_4
14	34	2,08	CoSO_4	28	31	1,36	CoSO_4

* Условия съемки: Си-излучение, 200 имп/сек, 7 ма, 23 кв. По данным таблицы, из 28 линий только четыре линии не соответствуют CoSO_4 по той причине, что поглотитель насыщен не полностью.

Таким образом, закись-окись кобальта является не только хорошим катализатором сжигания, но и хорошим поглотителем окислов серы*.

Способ приготовления поглотителя для окислов серы. Используемую нами гранулированную закись-окись кобальта мы получали следующим образом. Углекислый кобальт помещали в фарфоровую чашку, смачивали водой до получения тестообразной массы и пропускали ее через сито № 2. Полученные гранулы сушили в сушильном шкафу, прокаливали в муфельной печи при 800° в течение 3—4 часов. Готовые гранулы хранили в стеклянных банках с резиновой пробкой.

Аппаратура. Одновременное микроопределение углерода, водорода и серы проводят в приборе, описанном Коршун и Шевелевой [5]. Схема поглотительной системы прибора изображена на рисунке.

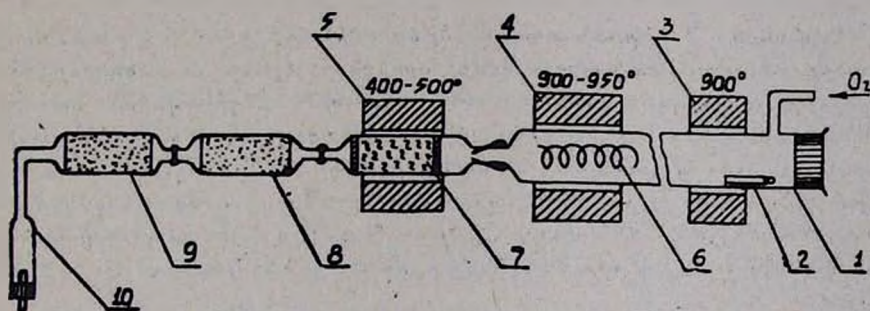


Рис. Схема поглотительных аппаратов для одновременного определения C, H и S: 1 — кварцевая трубка для сжигания; 2 — кварцевый стаканчик для навески; 3, 4, 5 — электропечи; 6 — платиновый контакт; 7 — шлифованный аппарат для поглощения окислов серы; 8, 9 — поглотительные аппараты для воды и двуокси углерода, соответственно; 10 — заключительная трубка с ангидроном.

Методика проведения анализа. Перед началом работы, когда электропечи 3, 4, 5 (рис.) нагреты до нужной температуры, присоединяют аппарат с закись-окисью кобальта посредством шлифа к трубке для сжигания и надевают на него электропечь длиной 11 см, нагретую до $400-500^{\circ}$. Вслед за ним присоединяют поглотительные аппараты для воды и двуокси углерода, а при анализе азотсодержащих соединений между ними помещают поглотители для окислов азота и проводят холостой опыт. Все при аппаратах взвешивают, причем последним — аппарат с закись-окисью кобальта.

Навеску вещества (4—7 мг) в кварцевой пробирке вдвигают в трубку для сжигания на расстояние 5—6 см от электропечи, нагретой до 900° , и сжигают в течение 10 минут при скорости тока кислорода 20—25 мл/мин. Окислы серы поглощаются при $400-500^{\circ}$ Co_2O_3 весом 4,5—5 г. По окончании сжигания отделяют поглотительные аппараты для воды и двуокси углерода, систему продувают кислородом и через 10

* Авторы приносят глубокую благодарность сотруднику НИГМИ Т. М. Арутюняну за помощь в работе.

минут после продувания отделяют аппарат для окислов серы. Аппараты взвешивают; отсчет весов поглотительных аппаратов берут: для воды на 10-ой, для CO_2 на 13-ой и для окислов серы на 16-ой минуте. Анализы некоторых веществ представлены в таблице [6].

ԿՈՐԱԼՏԻ ԵՆԹՕՔՍԻԴ-ՕՔՍԻԴԻՆ ՈՐՊԵՍ ԱՅՐՄԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐ ԵՎ ՄԾՄՐԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԿԼԱՆԻԶ

Ս. Մ. ԱՔԱՇՏԱՆ և Ա. Ա. ԱՐԱՂԱՄՏԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կլիմովան և Մուխինան առաջարկել են ածխածնի, ջրածնի և ծծմբի համատեղ որոշման ժամանակ որպես ծծմբի օքսիդների կլանիչ օգտագործել կոբալտի օքսիդը և կլանումը կատարել $400-500^\circ$ -ում: Հեղինակների կարծիքով 800° -ում ստացված կոբալտի թթվածնային միացությունը համապատասխանում է Co_2O_3 ֆորմուլան: Մեր ուսումնասիրությունները, ինչպես նաև գրականության մեջ եղած տվյալները, հաստատեցին, որ այդ ջերմաստիճանում մենք գործ ունենք ոչ թե Co_2O_3 -ի, այլ Co_3O_4 -ի հետ: Այս հանգամանքը խիստ կարևոր է ծծմբի կշռային որոշման համար, որպեսզի ճշտվի վերահաշվման ֆակտորը:

Մծումքը ծավալային եղանակով որոշելու կլիմովայի և Մուխինայի առաջարկը պահանջում է քարդ տեխնիկա, երկար ժամանակամիջոց և հարմար չէ սերիական անալիզների համար:

Մենք առաջարկում ենք ծծմբի օքսիդները վիանել Co_3O_4 -ով և ծծումքը որոշել կշռային եղանակով: Մծմբի օքսիդները քանակապես փոխարկվում են CoSO_4 -ի, որը ստացված է տեխնիկականությամբ քայլին անալիզով:

Այսպիսով պարզվում է, որ կոբալտի ենթօքսիդ-օքսիդը ոչ միայն այրման լավ կատալիզատոր է, այլև ծծմբի օքսիդների լավագույն կլանիչ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Климова, Г. К. Мухина, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2248.
2. С. Duvai, Inorganic Thermogravimetric Analyse, Amsterdam—London—New-York, 1963, p. 337.
3. М. П. Славинский, Физико-химические свойства элементов, Москва, 1952, стр. 606.
4. М. О. Коршун, ЖАХ, 7, 101 (1962).
5. М. О. Коршун, Н. С. Шевелева, ЖАХ, 7, 104 (1962).
6. А. А. Абрамян, С. М. Аташян, Изв. АН Арм. ССР, 18, 532 (1965).