

THERMISCHE ZERSETZUNG VON BLEI(II)-ACETAT

R. LEIBOLD and F. HUBER

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie II, Universität Dortmund,
D 4600 Dortmund 50, G. F. R.*

(Eingegangen am 20. Juli, 1979)

The decomposition of $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ under N_2 has been studied by TG and DTA between room temperature and 450° and the products have been characterized analytically. PbO is the main solid product, besides which essentially only Pb is produced. As solid intermediates, aside from $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ the basic acetates $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$ and $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ have been found and identified via their X-ray powder diagrams; these basic acetates have been prepared by isothermal decomposition at 240 and 305° , respectively. Among the volatile decomposition products analyzed by GC and MS and determined quantitatively, CO_2 and acetone are the main products. Different routes for the formation of the other products, CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, acetylacetone and the intermediate ketene are shown.

Die thermische Zersetzung von Blei(II)-acetat $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ($\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$) ist schon mehrfach untersucht worden [1–5], doch der Zersetzungsablauf läßt sich bis heute noch nicht widerspruchsfrei beschreiben. Nach Wöhler [1] bildet sich zunächst basisches Acetat, das bei höherer Temperatur zu PbO und Essigsäure (HOAc) zerfällt. Die erste quantitative Analyse der Produkte der Zersetzung unter N_2 [4] ergab als Hauptprodukte Aceton, CO_2 sowie Blei, neben wenig PbO , HOAc , H_2O und H_2 ; dabei wurde angenommen, daß zunächst PbO entsteht, welches durch Aceton unter Bildung von CO_2 und H_2O zu Pb reduziert wird. Nach einer neueren Arbeit [5] verläuft die Zersetzung in Luft über die basischen Acetate $3 \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ und $2 \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{PbO}$ zu Pb , welches zu PbO oxidiert wird.

Wir haben nun im Rahmen umfangreicher Arbeiten über den Zersetzungsablauf von Metallacetaten erneut die Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ untersucht und berichten nachfolgend darüber.

Experimenteller Teil

$\text{Pb}(\text{OAc})_2$ wurde durch Entwässern von handelsüblichem $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (analysenrein) bei 110° im Trockenschrank gewonnen.

$3 \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ erhielten wir, indem wir gemäß Ref. [6] PbO in stöchiometrischer Menge in einer wäßrigen Lösung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ lösten, dann im Vakuumexsikkator bei Raumtemperatur eindampften.

$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ gewannen wir durch isotherme Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ (1.023 g) bei 240° im Thermoanalyzer; dabei wurde bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Rückstandsgewicht: 84.2% der Einwaage; ber. für $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ 84.3%. Analyse: Pb (gef./ber.): 75.68/75.55%; C: 8.66/8.75%; H: 0.99/1.09%.

$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ wurde in analoger Weise wie $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ aus 1.064 g $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ bei 305° dargestellt. Rückstandsgewicht 79.6% der Einwaage; ber. für $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ 79.1%; Analyse: C (gef./ber.): 6.41/6.22%; H: 0.82/0.78%. – Die Verbindung ließ sich außerdem in analoger Weise wie $3 \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ gewinnen.

Die Zersetzungsversuche wurden in einem registrierenden Thermoanalyzer TA-1 der Fa. Mettler, Greifensee, durchgeführt. Versuchsbedingungen: Aufheizrate: $6^\circ/\text{min}$; Atmosphäre: N_2 , 5 l/h, Atmosphärendruck; Thermoelement: Pt/PtRh; Referenztemperatur: 25° ; Einwaage: je ca. 50 mg Substanz und Al_2O_3 als Referenzmaterial in Al_2O_3 -Tiegeln.

Blei konnte im Zersetzungsrückstand komplexometrisch nach Behandlung a) mit konz. Salpetersäure (Gesamtbleigehalt), b) mit ammoniakalischer Tartratlösung (Pb^{2+} Gehalt) bestimmt werden. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgte durch Verbrennungsanalyse.

Flüchtige Zersetzungsprodukte wurden bei -78° ausgefroren; nach Verdampfung erfolgte die Identifizierung mittels GC (Perkin – Elmer Gaschromatograph 900) und GC – MS. CO_2 wurde hinter der Kühlfalle mit Natronkalk/Natronasbest

Tabelle 1

Thermische Zersetzung von Blei(II)-acetat

Produkte	Gew. % ^a	Mol ^b /Mol EW ^c
PbO	59.83	0.872 ^b
Pb	9.63	0.120 ^b
C	0.84	0.228 ^b
CO_2	13.31	0.984 ± 0.069
CH_3COCH_3	15.00	0.840 ± 0.045
H_2O	0.55	0.099 ± 0.010
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2$	0.40	0.013 ± 0.005
CH_3COOH	0.16	0.008 ± 0.003
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	0.13	0.004 ± 0.002
NB ^d	0.13	
CH_2CO	Spuren	

^a Bezogen auf Einwaage = 100%.

^b Keine Angabe von Standardabweichungen für die festen Produkte, da deren Anteile wegen der geringen Menge an gesammelten Rückständen mehrerer Versuche ermittelt wurden und damit Mittelwerte darstellen. Die C,H-Bestimmungen an Einzelrückständen zeigten nur geringe Schwankungen.

^c EW = Einwaage.

^d NB = Nebenbestandteile.

Tabelle 2

Vergleich der Pulveraufnahmen von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ mit denen von Zwischenprodukten der thermischen Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$

1. Zwischenprodukt ($\cong \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$)		2. Zwischenprodukt ($\cong \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$)		$\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}^a$	
<i>d</i> , pm	<i>I</i> ^b	<i>d</i> , pm	<i>I</i> ^b	<i>d</i> , pm	<i>I</i> ^b
1243.9	52	1270.8	>100	1274.4	>100
987.2	>100	713.2	39	716.1	59
840.2	100	573.0	27	574.9	37
762.2	62	520.2	27	522.6	37
379.8	14	414.8	33	416.2	18
355.3	10	340.5	100	341.4	55
334.4	14	334.2	92	334.8	52
327.5	18	306.9	84	307.6	100
306.0	14	303.5	82	304.4	96
291.5	14	300.3	41	300.9	85
253.7	10	288.9	56	289.3	22
245.9	21	286.9	43	286.9	37
		276.9	91	276.6	48
		272.0	84	272.3	41
		260.6	62	261.1	74
		248.3	51	248.6	48
		225.4	20	226.3	26
		207.6	96	207.8	44

^a Aus wäßriger Lösung gewonnen (vgl. Experimenteller Teil).

^b Relative Intensitäten, bezogen auf den größten Peak unterhalb $d = 900$.

absorbiert und gravimetrisch bestimmt. Die zuverlässige GC-Bestimmung von Wasser und der übrigen Produkte war mit zwei verschiedenen Säulen möglich. (Wasserbestimmung: 1.8 m Stahlsäule, Perkin – Elmer 67 S 25.75, 2.7 mm Durchmesser, 10% Carbowax auf Teflon, 50–150°, Aufheizrate 10°/min; Trägergas He, 2.6 bar, 25 ml/min; WLD, 200°. Bestimmung der übrigen Produkte: 1.8 m Stahlsäule, Perkin – Elmer 67 S 10.14, 2.7 mm Durchmesser, 15% Siliconöl auf Kiesegel, 50–150°, Aufheizrate 5°/min; Trägergas He, 2.6 bar, 19 ml/min; FID, 250°). Tests zeigten, daß Wasser die Bestimmung von Ac_2O – und umgekehrt – nicht störte. Zur Auswertung wurde der Integratorwert des H_2O -Peaks auf den des Acetons bezogen; aus der Summe der Integratorwerte (= 100%) wurden die Prozentanteile der einzelnen Komponenten berechnet.

Zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Zersetzung wurden flüchtige Produkte mit He durch ein wärmeisoliertes Glasrohr in den Einlaßteil eines Gaschromatographen (Beckman GC 2, 10 ml Gasschleife) gespült und ca. alle 3 min an einer mit 10% Carbowax 1500 belegten Silicagelsäule bei 120° getrennt (6 mm Durchmesser; 0.7 bar, ca. 60 ml/min; WLD). Wasser wurde von der Säulenfüllung adsorbiert. Ausgewertet wurden die Höhen der sehr schlanken Peaks von CO_2 und

Aceton (nach Korrektur wegen der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten); die Totzeit wurde berücksichtigt. Die Nebenprodukte HOAc und Ac_2O störten nicht. (Sie verhindern die zeitliche Erfassung des Zersetzungsverlaufs nach dieser einfachen Methode wegen starken Tailings, wenn sie – wie bei anderen Metallacetaten – in stärkerem Umfang auftreten).

Zur Auswertung der TG-Daten wurde zunächst das Rückstandsgewicht aus Einwaage u. Gewichtsverlust ermittelt. Nach Abzug der gravimetrisch bestimmten CO_2 -Menge vom Gewichtsverlust wurde der Rest entsprechend den durch GC ermittelten Prozentanteilen in Gewichtsmengen, dann in Anteile der einzelnen Produkte als Prozente der Einwaage und schließlich in Mole Produkt pro Mol eingewogenes $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ umgerechnet. Diese Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Kontrolle der Ergebnisse der Analysen wurde aus den Molmengen der Produkte die Summe der Molmengen an C, H und O errechnet; diese sollten – unter der Voraussetzung, daß keine anderen als die analytisch bestimmten Produkte auftraten – den theoretischen Werten von 1 mol Pb, 4 mol C, 6 mol H und 4 mol O nahekommen.

Tabelle 2 zeigt d -Werte und Intensitäten aus Pulveraufnahmen basischer Blei(II)-acetate (Philips-Pulverdiffraktometer PW 1050/25, Cu – K_α -Strahlung, LiF-Monochromator, Proportionalzählrohr, Empfindlichkeit: 1000 counts/sec).

Ergebnisse und Diskussion

Blei(II)-acetat-trihydrat verliert das Hydratwasser – unter den angewandten Bedingungen – im Bereich von 44–164°; in der TG-Kurve treten dabei keine deutlich ausgeprägten Zwischenstufen auf, während in der DTA-Kurve ein breiter endothermer Peak mit zwei Maxima bei 66 und 76° zu erkennen ist. Ein definiertes Di- oder ein Monohydrat ließ sich nicht erhalten, vielmehr kann wasserfreies $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ durch Erwärmen des Hydrats ab etwa 50° schonend gewonnen werden. Das Trihydrat gibt schon beim Stehen an Luft langsam Wasser ab; so ist es erklärlich, daß das handelsübliche Trihydrat häufig einen Mindergehalt an H_2O – oft nur etwa 2 Formeleinheiten – aufweist; der Wassergehalt nimmt in einem offenen Gefäß weiter ab. Bei 206° zeigte ein endothermer Peak in der DTA-Kurve den Schmelzpunkt des wasserfreien $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ an; in der TG-Kurve war bei dieser Temperatur kein Gewichtsverlust zu erkennen. Die Zersetzung begann bei 209°, sie war bei etwa 390° beendet. Der Zersetzungsrückstand im Tiegel enthielt 1.2% C, 0.1% H und 94% Pb (Gesamtbleigehalt). Der nach Digerieren des Rückstandes mit ammoniakalischer Tartratlösung ermittelte Pb^{2+} -Gehalt von 78.7% entspricht 84.8% PbO. (Wir gehen davon aus, daß Pb^{2+} in Form von PbO vorlag, da Blei(II)-Carbonate bei den angewandten Zersetzungstemperaturen instabil sind.) Aus der Differenz von 78.7% Pb^{2+} zum Gesamtbleigehalt ergibt sich ein Gehalt von 15.3% Pb.

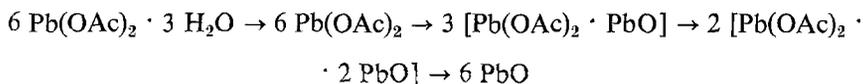
Unter den flüchtigen, gaschromatographisch bestimmten Zersetzungsprodukten waren CO_2 und Aceton die Hauptprodukte; daneben wurden H_2O , HOAc, Ac_2O ,

Acetylaceton und Spuren Keten festgestellt. Die Prozentanteile und die daraus berechneten Molmengen der flüchtigen Produkte sind ebenso wie die der festen Produkte in Tab. 1 aufgeführt.

Addiert man die in den gefundenen Produkten enthaltenen Molmengen an C (3.818 ± 0.105), H (5.399 ± 0.295), O (3.984 ± 0.078) und Pb (0.992), so zeigt der Vergleich mit den im Edukt $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ vorliegenden Molmengen dieser Elemente (C = 4, H = 6, Pb = 1) gute Übereinstimmung (zumal die nicht spezifizierten Nebenbestandteile [vgl. Tab. 1] nicht in die Addition eingingen) und beweist auch, daß bei der Analyse der Zersetzungsprodukte alle wesentlichen Anteile erfaßt wurden.

Das Bild der TG-Kurve – eine abrupte Änderung der Steigung bei 270° und eine deutliche Stufe bei 325° – unterteilt den Zersetzungsablauf in drei Abschnitte, denen drei endotherme DTA-Peaks bei 261, 318 und 366° zugeordnet werden können. Es lag daher nahe, die Bildung von festen Zwischenprodukten anzunehmen. Ein zusätzlicher Hinweis ergab sich aus der Beobachtung, daß bei 230° unter dem Heitztischmikroskop weiße Nadeln aus der Schmelze auskristallisierten. Tatsächlich konnten durch isotherme Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ bei 240 bzw. 305° Produkte gewonnen werden, deren C,H-Analysen für die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ bzw. $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ sprachen. Sie zersetzten sich – wie der TG-Kurvenverlauf zeigte – bei den jeweils genannten Temperaturen nicht weiter. Den Formulierungen dieser Verbindungen entsprachen auch die Gewichtsverluste der bei der Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ beobachteten ersten beiden Abschnitte der TG-Kurve (15.1 bzw. 6.0% = 84.9 bzw. 78.9% Rückstand); nach dem 3. Abschnitt (13.8% Gewichtsverlust) hinterblieb ein Rückstand von 65.1% der Ausgangsmenge. Der Bildung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ aus 2 Mol $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ im ersten Abschnitt entspricht eine Rückstandsmenge von 84.3%, dem Entstehen von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ aus 3 Mol $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ im zweiten Abschnitt eine Rückstandsmenge von 79.1% und schließlich der Zersetzung zu PbO im 3. Abschnitt ein Rückstand von 68.6% der Einwaage.

Damit läßt sich die Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ bezüglich der festen Produkte wie folgt formulieren:



Die Reflexe der Pulverdiagramme von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ entsprachen denen des aus wäßriger Lösung hergestellten Produktes gleicher Zusammensetzung. Letzteres war im Vakuumexsikkator bei Raumtemperatur getrocknet worden und enthielt kein Wasser mehr. Die gleichen Reflexe gaben Kwestroo und Langereis [6] für $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ an. Die Reflexe von $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ waren verschieden von denen des $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ und des $\text{Pb}(\text{OAc})_2$; das Vorliegen eines äquimolaren Gemisches war daher auszuschließen. Ein $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO}$ war bereits von Behringer [7] beschrieben worden. Die Existenz dieser Verbindung wurde jedoch bezweifelt [8], da deren in der ASTM-Kartei aufgeführte Röntgenreflexe nach

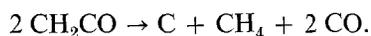
Kwestroo [6] mit denen des von ihm dargestellten $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ identisch sind. Im System $\text{Pb}(\text{OAc})_2/\text{PbO}/\text{H}_2\text{O}$ sollen nur die beiden basischen Acetate $3 \text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 2 \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ erhalten werden [6, 9].

Der feste Rückstand enthielt neben PbO auch elementares Blei (lt. Tabelle 1 knapp 10%), und dementsprechend war der beobachtete Gewichtsverlust (34.9%) größer als der für die ausschließliche Bildung von PbO berechnete (31.4%). Als Ursache für das Auftreten von Blei im Rückstand nahm Krönig [4] (der es als Hauptanteil des Rückstandes – bei einer maximalen Zersetzungstemperatur von 500° – formulierte) die Reduktion des primär entstandenen PbO durch Aceton an. Unsere Untersuchungen führen zu einer weiteren Möglichkeit der Deutung. Als wir bei 400° Ar über PbO leiteten, war an der Oberfläche Pb entstanden; offenbar reicht bei 400° (Maximaltemperatur bei der Untersuchung des Zersetzungsverlaufes ca. 450°) der O_2 -Partialdruck über PbO aus, um im strömenden System soviel O_2 abzutransportieren, daß größere Mengen Pb entstehen.

Die Entstehung der flüchtigen Zersetzungsprodukte läßt sich im Detail nicht mit Sicherheit einzelnen Reaktionen zuordnen. Die Hauptreaktion ist die Bildung von Aceton und CO_2 , entsprechend der Gleichung



Thermodynamische Rechnungen zeigen, daß die Bildung von Aceton bei der Zersetzung von $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ tatsächlich begünstigt ist [10]. Das Auftreten von vergleichsweise geringfügigen Mengen HOAc , Ac_2O , Acetylaceton und Keten weist ebenso wie das Vorliegen von Kohlenstoff im Rückstand auf eine Reihe von Nebenreaktionen hin. Die Anwesenheit von Keten läßt auf Zerfall von Aceton in Methan und in Keten schließen; dieses kann weiter zerfallen:



Darauf deutet ebenfalls das qualitativ nachgewiesene CH_4 und CO , sowie Kohlenstoff im Rückstand hin. Die quantitative Erfassung der zwangsläufig geringen Mengen gasförmiger Zerfallsprodukte des Ketens gestaltet sich wegen der starken Verdünnung durch das Trägergas schwierig. Für das Auftreten von – zumindest größeren Mengen – H_2 , das Krönig [4] gefunden hatte, ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Keten kann prinzipiell auch mit Wasser zu HOAc oder mit HOAc zu Ac_2O reagieren. Die Reaktion von HOAc mit CH_2CO zu Ac_2O ist – wie thermodynamische Berechnungen ergaben [10] – allerdings erst bei höheren Temperaturen wahrscheinlich, während die für diese Umsetzung erforderliche HOAc bevorzugt bei niederen Temperaturen gebildet wird. Es ist daher anzunehmen, daß zumindest ein erheblicher Teil des gefundenen HOAc und des Ac_2O schon im ersten Schritt der Zersetzung gebildet werden (HOAc möglicherweise auch durch Hydrolyse

von Ac_2O):



Für die Bildung von Acetylaceton erscheint, da Essigsäureester nicht nachgewiesen werden konnte und daher eine Kondensation von Essigester und Aceton unwahrscheinlich ist, die auch präparativ (mit BF_3 -Katalyse) genutzte Reaktion von Aceton und Ac_2O plausibel.

Der Zersetzungsverlauf von Cadmium-, Magnesium- und Calciumacetat (festes Endprodukt CaCO_3) ist dem des Bleiacetats ähnlich. Darüber wird in einer nachfolgenden Veröffentlichung berichtet.

*

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

1. F. WÖHLER, Liebigs Ann. Chem., 29 (1839) 63.
2. J. PETERSEN, Ber. Bunsenges., Z. Elektrochem., 20 (1914) 328.
3. H. G. DENHAM, J. Chem. Soc., 115 (1919) 109.
4. W. KRÖNIG, Z. Angew. Chem., 37 (1924) 667.
5. K. MANABE und T. KUBO, Kogyo Kagaku Zasshi, 69 (1966) 1733; C.A. 68 (1968) 101392.
6. W. KWESTROO und C. LANGEREIS, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 2533.
7. H. BEHRINGER, in Ullman/Foerst, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Urban und Schwarzenberg, Berlin, München, 1955, 3. Aufl., Bd. 6, S. 791.
8. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1969, Abschnitt Blei, Band C 2, S. 769.
9. R. DUBRISAY und A. SAINT-MAXEN, Bull. Soc. Chim. France, [5] 7 (1940) 393.
10. R. LEIBOLD und F. HUBER, (unveröffentlicht).

RÉSUMÉ — On a suivi, par TG et ATD sous N_2 , dans l'intervalle de températures allant de l'ambiante jusqu'à 450° , la décomposition de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dont on a caractérisé les produits par des méthodes analytiques. PbO est le principal produit final solide, en dehors duquel il ne se forme essentiellement que du Pb . Comme produits intermédiaires solides, on a trouvé, à part $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, les acétates basiques $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$ et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{PbO}$ qui ont été identifiés par analyse de poudres aux rayons X. Ces acétates basiques se sont formés, par décomposition isotherme, respectivement à 240 et à 305° . Parmi les produits de décomposition volatils décelés par GC et MS et dosés par des méthodes quantitatives, CO_2 et l'acétone sont les composants principaux. On montre les différents modes de formation des autres produits, comme CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, l'acétylacétone et le cétène formé transitoirement.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Zersetzung von $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde im Bereich von Raumtemperatur bis 450° unter N_2 mittels TG, DTA verfolgt und die Produkte wurden analytisch charakterisiert. PbO ist das hauptsächlich feste Endprodukt, neben dem im wesentlichen nur Pb entsteht. Als feste Zwischenprodukte wurden neben $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ die basischen

Acetate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$ und $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO}$ gefunden und durch Röntgenpulveraufnahmen identifiziert; diese basischen Acetate wurden durch isotherme Zersetzung bei 240 bzw. 305° dargestellt. Unter den durch GC und MS erfaßten und quantitativ bestimmten flüchtigen Zersetzungsprodukten sind CO_2 und Aceton Hauptbestandteile. Verschiedene Bildungsweisen der übrigen Produkte, CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, Acetylaceton und des Zwischenproduktes Keten werden aufgezeigt.

Резюме — Методами ДТА и ТГ изучено термическое разложение $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере азота от комнатной температуры до 450°. Продукты реакции определялись аналитическими методами. Главным продуктом реакции являлся PbO и, кроме того, получали свинец. В качестве промежуточных продуктов, помимо $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, получались основные ацетаты $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$ и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO}$, которые были идентифицированы порошковой рентгенографией. Эти основные ацетаты получались при изотермическом разложении, соответственно, при 240 и 305°. Среди летучих продуктов разложения, которые были идентифицированы и количественно определены с помощью газовой хроматографии и масс-спектрологии, CO_2 и ацетон являлись главными компонентами. Показаны различные пути образования других продуктов, CH_3COOH , $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, ацетилацетона и промежуточного кетена.