

THERMOZERSETZUNG VON BLEI(II)-THIOSULFAT

S.G. MAMYLOW, O.I. LOMOWSKI und W.W. BOLDYREW

Institut für Festkörperchemie der Sibirischen Abteilung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Novosibirsk 91, 630091, ul. Derzawina 18 (U.S.S.R.)

(Eingegangen dem 12 Juli, 1983)

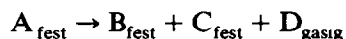
ABSTRACT

Production of pure PbS_2O_3 by exchange reaction in aqueous solution is described. The equation representing the reaction is derived from investigations of the products of thermal decomposition. Two thermolysis stages were detected from the mass spectroscopic and differential gravimetric data; in the first, lead(II) sulphide and sulphur trioxide are formed. In the second, sulphur trioxide and lead(II) thiosulphate react to produce sulphur dioxide and sulphur. The rate of the first stage can be increased by mechanical pre-treatment or by UV-irradiation.

ZUSAMMENFASSUNG

Das Gewinnungsverfahren des reinen PbS_2O_3 durch die Wechselreaktionen in wässrigen Lösungen ist beschrieben. Die Reaktionsgleichung beruht sich auf den Forschungen der Produkte der Thermozersetzung von PbS_2O_3 . Zwei Thermolyse-Stadien sind durch die massenspektrometrische und derivatogravimetrische Daten erklärt worden. Beim ersten Stadium wird Blei(II)-sulfid und Schwefeltrioxid gebildet. Beim zweiten Stadium reagiert das Schwefeltrioxid mit dem Blei(II)-thiosulfat, dabei entsteht Schwefeldioxid und Schwefel. Die Geschwindigkeit des ersten Stadiums kann man durch die mechanische Vorbehandlung oder durch die UF-Bestrahlung vergrößern.

Die Reaktionen der thermischen Umwandlung in fester Phase sind vom Standpunkt der Erzeugung von Materialien mit den angegebenen Parametern durch möglichst wenigere technologische Operationen von grossem Interesse. Eine der solchen Methoden ist die Thermozersetzung fester Stoffe, die nach so einer Reaktion erfolgt



Vermutlich bestimmt die Kinetik dieses Prozesses den Grad des thermodynamischen Ungleichgewichtes des festen Produktes, seine Defektivität und als Folge seine chemische und physikalische Eigenschaften. Um die angegebenen Eigenschaften des Produktes zu erhalten, soll man die Reaktion

steuern können [1]. Andererseits ist die Ausarbeitung des Steuerungsverfahrens für Kinetik der Prozesse der Thermozeretzung fester Stoffe auch von grossem Interesse vom Standpunkt der Reaktionsfähigkeitstheorie.

Die Reaktion der Thermozeretzung von PbS_2O_3 ist ausserdem ein Beispiel der Zersetzung von anorganischem Salz mit dem zusammengesetzten Anion. Es ist bekannt, dass einer der festen Produkte PbS_2O_3 ist, aber es fehlt die Information über die anderen Produkte [2].

Das Ziel des vorliegenden Artikels ist die Folge der Reaktionsstadien der Thermozeretzung von PbS_2O_3 festzustellen und die Möglichkeit der Wirkung auf diese Stadien aufzuklären. Die Analyse der entsprechenden Literatur zeigt, dass die möglichst anwendbare Methodik der Synthese die Wechselreaktion in wässrigen Lösungen ist. Für die Vorbeugung der Säuredistraktion von Thiosulfation und Gewinnung eines möglichst reinen Produktes ist ein Syntheseverfahren modifiziert [3]. Man soll ins Natriumthiosulfat vor dem Lösungsabfliessen das Natriumhydroxid in einer Menge von 10^{-1} mol% von Thiosulfatkonzentration einzuführen. In diesem Fall werden Bleioxid-salze nicht gebildet. Die chemische Zusammensetzung des Produktes ist zu der berechneten Zusammensetzung nahe.

EXPRIMENTAL

Für die Gewinnung von PbS_2O_3 [3] werden äquimolare Menge an wässrigen Lösungen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Natriumhydroxid gemischt. Die günstigsten Konzentrationen dieser Lösungen sind (mol l^{-1}) 1 für $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, und 10^{-3} für NaOH . Die "chemisch reine" oder "reine für Analyse" Reaktive wurden dazu benutzt. Das erhaltenden weisse Fällprodukt wird filtriert, mit Wasser bis neutralen Reaktionen gewaschen und im Vakuum abgetrocknet.

PbS_2O_3 ist unlöslich im Wasser, Alkohol, Äther und Azeton, aber ist löslich in den Azetat- und Thiosulfat-ionen enthaltenden wässrigen Lösungen. Röntgenphasenanalyse verläuft auf der Anlage Dron-0,5 $\text{Cu K}\alpha$ -Bestrahlung und IR-Spektren wurden auf dem Spektrometer UR-10 im Bereich von $400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ registriert. Die Musterproben wurden wie in Vaselinöl, als auch in KBr-Tabletten erforscht.

Die Thermozeretzung von PbS_2O_3 wurde bei den Temperaturen von $160\text{--}220^\circ\text{C}$ betrachtet, wie im Vakuum als auch in der Luft.

Die Thermoanalyse wurde auf dem Derivatograph Paulik-Paulik-Erdey in der inerten (Stickstoff od. Helium) oder Luftatmosphäre durchgeführt, mit den Quarztiegeln. Die Wärmungsgeschwindigkeit war 5° min^{-1} und die Einwaagemasse 100 mg.

Die massenspektrometrische Forschung der Thermozeretzung wurde auf der Vorrichtung mit der dynamischen Regime im Vakuum ($1,3 \times 10^{-5}$ Pa; 10^{-7} Torr) durchgeführt mit der Anwendung der Messgeräte IPDO-1 als

Geber des partiellen Druckes IPDO-1 und eines Analysatoren der partiellen Drucke APDP-2. Die Empfindlichkeit dieser Vorrichtung ist 10^{12} Molekules s^{-1} ; für die isotonen Massenspektrometrische Messungen verwandte man das Gerät MI-1201.

Bei der Betrachtung der Einwirkungsmethoden auf die Reaktion der UF-Bestrahlung verwandte man die Lampe PRK-2M mit der Intensivität $7 \times 10^{-3} \text{ J cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, die durch das ferrioxalaten Dosimeter bestimmt wurde. Die mechanische Behandlung erfolgte in der Planetenmühle EI-3 (Keramik-Kugel mit dem Durchschnitt 6 mm, Beladung 200 g, Kugelbeschleunigung in der Trommel 40 g, Stoff 3 g, Behandlungszeit 30 s).

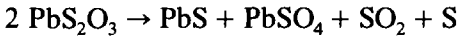
RESULTATE UND BESPRECHUNG

Der gewonnene PbS_2O_3 wurde durch Röntgenphasenanalyse und IR-Spektroskopie identifiziert. Die Diffraktogramme des gewonnenen Salzes übereinstimmt gut mit den in der Literatur angeführten Daten [4]. Die Bedeutung der Absorptionsfrequenz von IR-Spektrum im Vaselineöl und in KBr-Tabletten fallen zusammen und enthalten alle Frequenzen, die den Thiosulfationschwingungen entsprechen [5]. Die Resultate chemischer Analyse des Syntheseproduktes waren: (%) Pb^{2+} , 64,80; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 34,79. Es wurde für PbS_2O_3 (%) Pb^{2+} , 64,89; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 35,11 berechnet.

Der gesamte Gewichtsverlust beim Ablauf der Thermozerersetzung von PbS_2O_3 der durch die thermogravimetrische Kurve bestimmt wurde, ist $15 \pm 0,5\%$. Die Ausgangstemperatur ist bei der Zersetzung höher als 150°C . Die festen Thermolyseprodukte sind Blei(II)-sulfid und Blei(II)-sulfat nach den Daten der Röntgenanalyse. Die auf der Sulfidoxidation durch KMnO_4 in saurem Medium beruhende chemische Analyse der Gemischprodukte zeigte dass das molare Verhältnisse von Blei(II)-sulfid und Blei(II)-sulfat, mit der Präzision 5%, 1:1 ist.

Produkte der Gasausscheidung wurden durch die Methode der isotonen Massenspektrometrie bestimmt. Solche Folge ist durch die Bildung im Reaktionsablauf des Elementarschwefels bedient. Die Massenspektrumspitze, die 32 ME entspricht, kann wie dem Schwefel, als auch dem Sauerstoff, der gewöhnlich in den Restspektren und in den Spektren der zersetzenden Musterprobe vorhanden ist, gehören. Es ist bekannt, dass nach ^{32}S , Isotop ^{34}S mehr verbreitet ist. Die quantitative Beziehungen eines leichteren Isotopen zu einem schwereren Isotopen ist unter den gewöhnlichen Bedingungen 21–22 [6,7] und für den Sauerstoff $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$, 2700 (enthalten ^{17}O 0,037%; ^{34}S 4,2%). Die gasförmige Thermolyseprodukte sind Schwefel (32 ME), Schwefeldioxid (64 ME) und Schwefeltrioxid (80 ME) in einer Menge bis 7% von Schwefeldioxid. Die Isotopenanalyse zeigt dass für alle Produkte der Gasausscheidung die Beziehung $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ zu 20 nahe ist. Die Massenspektrumspitze, die der Masse von 48 entspricht, ist ihrer Intensivität nach 50%

von der Intensivitätspitze von Schwefeldioxid (64 ME). Diese Grundzahl fällt mit der Spitzeintensivität des Bruchradikalions SO^+ [8], der unter solchen Bedingungen bei der Ionisation von Schwefeldioxid erscheint [7]. Die von uns erzielten experimentalen Resultate ergeben so eine Summengleichung der Reaktion der Thermozerersetzung von PbS_2O_3



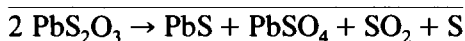
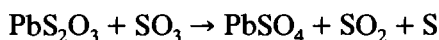
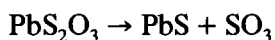
Um mit ganz konkreten, in der Festkörperchemie angewandten Methoden auf die Kinetik gezieht zu wirken [8], soll man, mindestens alle Stadien der chemischen Zersetzung kennen. Deshalb sind die weiteren Forschungen auf diesem Bereich durchgeführt.

Die kinetischen Kurven der Gasausscheidung sind massenspektroskopisch erhalten auf der Vorrichtung mit der dynamischen Regime. In einigen Minuten nach dem Reaktionsanfang übergeht die Geschwindigkeit auf das stationäre Niveau. Man kontrolliert die Temperaturabhängigkeit der stationärer Geschwindigkeit. Die Aktivierungsenergien der Produkte sind (kKcal mol^{-1}): Schwefel (32 ME), $-32,5 \pm 1,5$; Schwefeldioxid (64 ME), $-31,3 \pm 1,5$, und Schwefeltrioxid (80 ME), $-22,5 \pm 1,2$. Der Vergleich der Aktivierungsenergien bei der Bildung S und SO_2 , die ungefähr $32 \text{ kKcal mol}^{-1}$ ist, mit der Energie bei der Bildung SO_3 ($22 \text{ kKcal mol}^{-1}$, die wesentlich von ihnen unterscheidet), zeugt davon, dass diese Produkte bei den verschiedenen Stadien entstanden sind. Massenspektrometrisch ist fixiert, dass SO_3 als erster Produkt aus allen flüchtigen Produkte erscheint.

Auf den DTA-Kurven der Probezerersetzung in der inerten Atmosphäre sind zwei Endoeffekte zu betrachten: ein schwaches bei 170°C und ein grosses bei 240°C . Beim ersten Endoeffekt wird fast nie das Gewicht vermindert, der Massenverlust ist für das zweite Endoeffekt charakteristisch. Vielleicht bildet sich beim ersten Stadium der Thermozerersetzung aus der Musterprobe das Schwefeltrioxid, das sich entweder gar nicht oder teilweise (nicht mehr als 10% von Grundveränderungen der Masse) entfernt. Dieses Stadium beginnt bei 100°C , verläuft mit einer guten Geschwindigkeit mit 170°C und verläuft weiter mit den niedrigeren Temperaturen. Aber mit der Temperatur höher als 170°C ist schon das zweite Stadium zu beobachten—die Zusammenwirkung des auscheidenden Schwefeltrioxides mit dem Ausgangsprodukt. Die Geschwindigkeit dieser chemischen Reaktion wird grösser als die Geschwindigkeit der Schwefeltrioxidabführung in die Gasphase. Als Folge bilden sich beim zweiten Stadium PbS_2O_3 und flüchtige Produkte, nämlich Schwefeldioxid und Schwefel, deren Ausscheidung die zu beobachtenden Massenverminderungen der Musterprobe bestimmen.

Eine interessante Besonderheit dieses Prozesses ist die Erscheinung des dritten Wärmeeffektes bei der Zersetzung in der Luftatmosphäre. In diesem Fall erscheint nach dem zweiten Endoeffekt ein grosses Exoeffekt bei 270°C . Die analogischen Fälle sind auch in anderen Reaktionen zu beobachten,

wenn sich als Folge der Thermozeretzung ein Produkt bildet, das fähig ist mit den Luftkomponenten zusammenzuwirken. Man hat vorgeschlagen das Effekt für die Identifizierung solcher Stadien heranzuziehen [9]. In unserem Fall erfolgt die Schwefeloxidation durch den Luftsauerstoff. Die Bildung der flüchtigen Reaktionsprodukte (Schwefel und Schwefeldioxid) erfolgt beim zweiten Stadium



Es wurde versucht die Kinetik der Thermozeretzung von PbS_2O_3 durch einige Methoden der Vorwirkung zu beeinflussen [1]. Das erste Stadium der Thermolyse ist ein Oxidation–Reduktionsprozess, da die Oxidationsstufe der Atome unverändert bleiben. Es ist bekannt, dass die Kinetik so eines Stadienablaufs stark von der Anwesenheit der Kristalldefekte beeinflusst wird [8]. Der Ausgangsprodukt von Blei(II)-thiosulfat wurde mechanisch behandelt. Die schwache mechanische Behandlung des Kristallsalzes führt zur Oberflächenvergrößerung und Dislokationsspeicherung [10]. Auf der DTA-Kurve der mechanisierten Musterprobe kann man beobachten, dass das erste Endoeffekt zur Seite der niedrigeren Temperaturen verschoben ist (bis 160°C). Die Verschiebung ist bei der Verstärkung der mechanischen Wirkung zu beobachten.

Die UF-Vorbestrahlung der Musterprobe im Laufe von 30 min, auch ändert die Position des ersten Endoeffektes. Diese Veränderungen kann man auch auf der DTA-Kurve beobachten. Dabei ändert sich die Bedeutung des ersten Temperaturminimums bis 160°C . Zum Vergleich mit der unbehandelten Musterprobe (170°C) beginnt die Zersetzung wesentlich früher (50°C).

Massenspektrometrische Beobachtungen der photochemischen Dstruktion von PbS_2O_3 zeigt, dass das einzige gasförmige Zersetzungsprodukt das Schwefeltrioxid ist.

So kann man den Schluss ziehen, das die mechanische Vorbehandlung oder die UF-Bestrahlung zur Beschleunigung des ersten Stadiums der Thermozeretzung, d.h. zur Zersetzung von Blei(II)-thiosulfat auf Blei(II)-sulfid und Schwefeltrioxid, führen.

LITERATUR

- 1 V.V. Boldyrev, M. Bulens und B. Delmon, *The Control of the Reactivity of Solids*, Elsevier, Amsterdam, 1979, S. 116–190.
- 2 D. Ghiron, *Gazz. Chim. Ital.*, 68 (1938) 559.
- 3 S.G. Mamyłow und O.I. Lomowski, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 9 (1981) 61.

- 4 ASTM X-ray Powder Data File, Philadelphia, PA, 1972.
- 5 Y.J. Kharitonow, N.A. Knjasewa und L.W. Goewa, *Opt. Spektrosk.*, 24 (1968) 639.
- 6 O. Beynon, *Massenspektrometrie und ihre Anwendung in organischer Chemie*, Mir, Moskau, 1964, S. 307.
- 7 *Index of Mass-spectral Data*, ASTM, Spec. Tech. Publ., N 356, 1st edn., 1963.
- 8 V.V. Boldyrev, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 9 (1979) 455.
- 9 D. Dollimore, *J. Therm. Anal.*, 11 (1977) 185.
- 10 E.G. Awwakumow, *Mechanische Aktivierungsmethoden chemischer Prozesse*, Nauka, Novosibirsk, 1978, S. 56.