

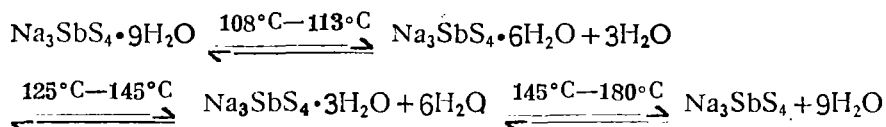
九水硫代亚锑酸钠的脱水变化

沈家树 黄坤耀 陈建波 饒球超

(化学系)

一 緒 言

1959年我們曾經研究了九水硫代亚锑酸钠 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的脱水变化〔1〕。发现 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加热脱水变化分为三步,并且都是可逆的。



第一步脱水晶格沒有变化,第二步脱水晶格变化不大,第三步脱水晶格发生移动。晶格移动能为5.6千卡/克式量。水合能平均为2.09千卡/克分子水。

$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构已在1950年为A. Grund和A. Preisinger用X射线所测定〔2〕。在晶体中Sb的配位体是S, Na的配位体是 H_2O 或者是 H_2O 和S。Sb与4个S的配位是四面体, Na与6个 H_2O 或者与3个 H_2O 和3个S的配位是八面体。在9个结晶水中。水的配位情况每三个各有不同,而S— H_2O 间的距离在3.15—3.52 Å范围之内。但是1952年E. Werner和N. konopik〔3〕从极谱测定认为络离子 $[\text{SbS}_4]^{-3}$ 中心原子Sb不是5价而是3价的。

在 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的脱水过程中我们发现 Na_3SbS_4 基本上不发生变化,故难以判別以上二种工作的正确性。故我們希望从亚锑酸盐的性质研究中得到解决。

1950年Г. Е. Лурье, С. И. Складенко和Г. Е. Каплан〔4〕合成了 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 并测定其水溶液及其在NaOH和 Na_2S 溶液中的电导率。至于晶体的结构、性质、热稳定性等尚未見于文献。

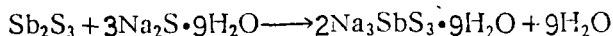
我們的工作主要是应用差热分析、热重量分析、化学分析、X射线粉末法、溶解热测定、吸收光谱等方法研究 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加热过程中的变化和它的特征吸收

波长, 从而探索其结构以及加热反应的历程, 并进一步与 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的相应性质作比较, 以确定 $[\text{SbS}_4]^-$ 中锑的价态。

二 实验工作

1. 硫代亚锑酸钠的制备

我們参考了 Г. Е. Лурье 等人的工作 [4], 按以下反应进行制备:



以新制备的 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [5] 在 60—65°C 水浴上加热溶解。在强烈搅拌下分次加入少量的 Sb_2S_3 , 直至 Sb_2S_3 不再溶解为止。反应完成后乘热过滤, 滤液在 60—65°C 下进行减压浓缩, 蒸发除去部分水后得到较稠淡黄绿色液体。在隔绝空气下静置冷却, 慢慢析出浅黄绿色针状结晶。结晶时最好投入晶种。所得的结晶用少量 0.1 N NaOH 进行重结晶。

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 容易潮解。在空气中极不稳定, 与 CO_2 作用分解为 H_2S 和 Sb_2S_3 , 与氧作用使三价锑氧化成五价锑。因此必须将它保存在碱性饱和溶液之下。

样品用高锰酸钾法 [6] 分析锑的含量, 结果 Sb 的含量为 27.26% (理论含量为 27.11%), 说明样品符合化学式 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 差热分析

我們用手記式 Курнаков 差热仪进行实验。样品用量为 0.5163 克, 中性体为灼烧过的 Al_2O_3 , 升温速度为每分钟 4°C。结果如图 1 所示。做完样品的实验后, 在相同的条件下紧接着做苯甲酸的差热曲线。已知苯甲酸的熔融热为 33.9 卡/克 [7], 苯甲酸用量为 0.4222 克, 从苯甲酸差热曲线吸热谷的面积与 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 差热曲线吸热谷的面积相比, 就可以计算出 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱水反应中的吸热量。

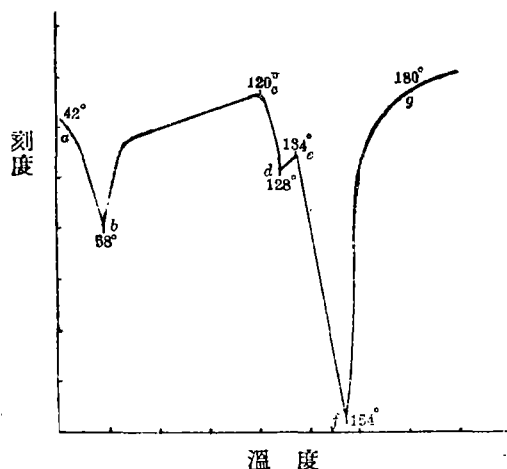
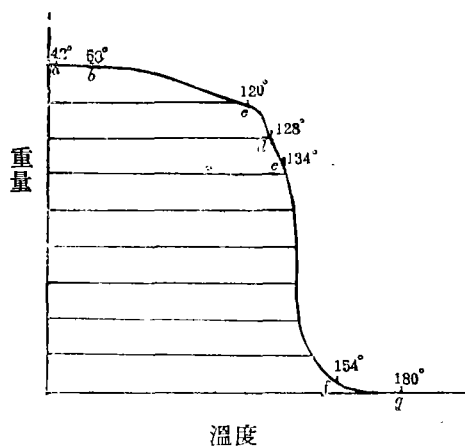


图1. $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的差热分析曲线

3. 热重量分析

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的热重量分析样品用量为 0.3700 克, 加热速度为每分钟 4°C。结果如图 2 所示。为了更好地说明脱水过程, 差热分析与热重量分析曲线上相当点都用同一符号表示。

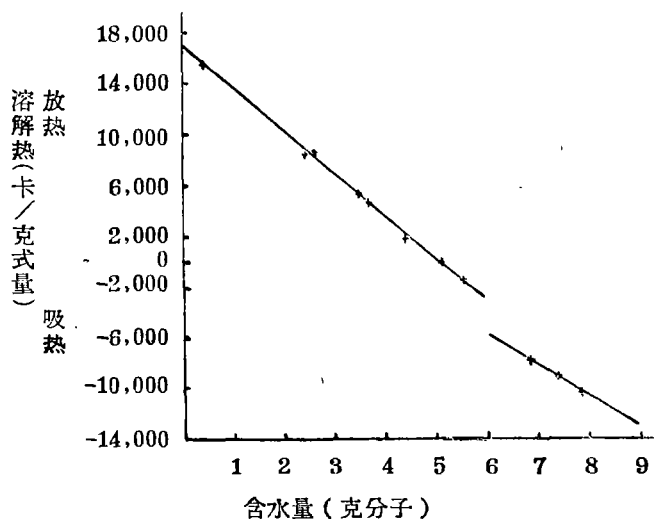
图2. $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 重量分析曲线

4. 溶解热的测定

为了与热分析的结果作比较，故测定各个脱水阶段产物的溶解热。各个脱水阶段产物样品的获得，是把一定量的 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放在已知重量的坩埚中，然后放在 120°C 或 180°C 恒温的烘箱中脱水，经过一定时间后将样品取出冷却并称取其重量，算得样品中剩下的含水量。将所得的样品迅速研细而进行溶解热的测定。结果表示在表 1 和图 3。

表 1. $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的各个脱水阶段产物的溶解热

样品含水量 (克分子)	9	7.91	7.42	6.97	6.53	6.02	5.63	5.18	4.48	3.74	2.48	2.01	0.44
溶解热 (卡/克分子)	吸	吸	吸	吸	吸	吸	吸	0	放	放	放	放	放
	13030	10560	9222	7889	6905	5769	1468		1714	4757	3375	10030	15385

图3. $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱水后的溶解热

5. 吸收光谱

溶解一定量的 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于浓度为 4.053×10^{-4} 克式量/升的 NaOH 水溶液中，并计算得 Na_3SbS_3 的浓度为 2.2887×10^{-5} 克式量/升。应用 Unicam 分光光度计

測定這溶液的吸收光譜，測量範圍在波長 λ 為200——400 $m\mu$ 之間。結果如圖4。

從圖4可見，曲線(I)上出現二個吸收峰，較大的峰的特征吸收波長為221 $m\mu$ ，較小的峰的特征吸收波長為277 $m\mu$ 。如果與 $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ 溶液的吸收光譜曲線〔1〕相比較，說明較大的峰是 $SbS_3^{=}$ 的吸收峰，波長221 $m\mu$ 是 $SbS_3^{=}$ 的特征吸收波長，而較小的峰是 $SbS_4^{=}$ 的特征吸收峰，因 $SbS_4^{=}$ 的特征吸收波長為277 $m\mu$ 。

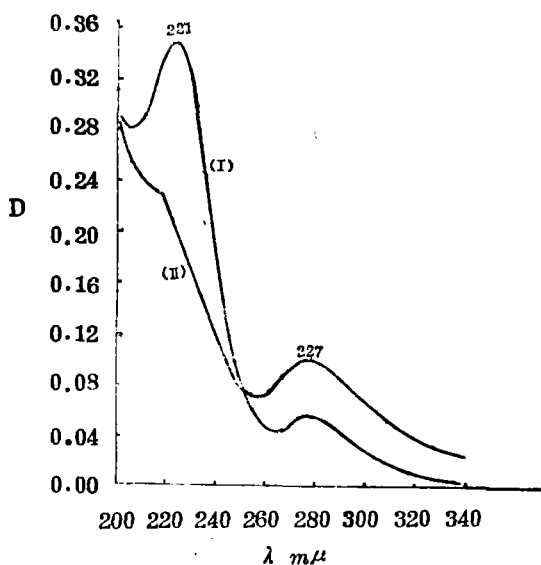


圖4. $Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$ 的吸收光譜

由於被测溶液鹼性較弱，如果與空氣接觸的時間較長一些，則發現相對於特征吸收波長為221 $m\mu$ 的吸收峰降低，而相當於特征吸收波長為277 $m\mu$ 的吸收峰則增高，並且與空氣接觸的時間越長，變化越大，其結果可見圖4的曲線(II)。從這裡則說明三價銻被氧化為五價銻。

6. X射綫粉末圖

按照差熱分析的結果，取不同溫度處理下的脫水產物進行X射綫粉末法分析。所用X射綫為Cu $\kappa\alpha$ 。結果如表2及圖5。

表2 $Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$ 熱處理後脫水產物的粉末圖

粉末圖號數	熱處理的溫度 $^{\circ}C$	樣品相當的化學式
5a	未處理	$Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$
5b	120	$Na_3SbS_3 \cdot 6H_2O$
5c	140	$Na_3SbS_3 \cdot 5H_2O$
5d	160	$Na_3SbS_3 \cdot 3H_2O$
5e	180	Na_3SbS_3

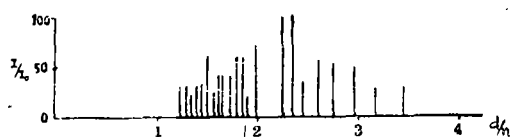


图5a
 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

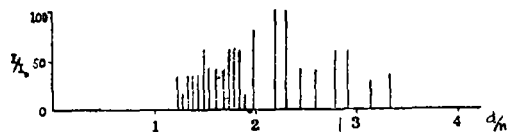


图5b
 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

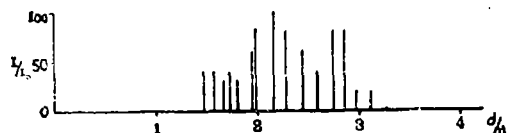


图5c
 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

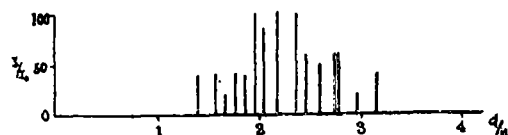


图5d
 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

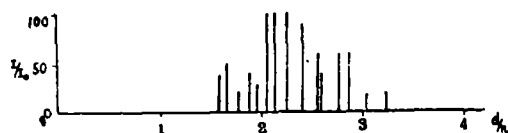


图5e
 Na_3SbS_3

三 討 論

1. 脱水过程

将图1差热曲线与图2热重量曲线相比较,说明脱水反应分为三步。第一、二步各脱一个水,第三步脱去7个水。第二步与第三步十分接近,几乎是连续的,因为这时温度较高水容易脱出。

加热过程中第一步脱水在42°C附近(a点)开始,至58°C已脱出一个水。第一步脱水在差热曲线上有明显的吸热谷。由于温度较低,水蒸发较慢,故在热重量曲线上重量减少很慢,直至120°C时第一个水才蒸发完。在这个阶段的脱水过程中,样品溶于结晶水中,温度渐高溶液则由浅绿黄色渐变为深蓝色。

第二步脱水在120°C时开始,此时溶液已开始沸腾。至128°C时第二个水已脱完,溶液沸腾很剧烈。

第三步脱水在134°C开始,脱水几乎是连续的。至138°C时脱去2个水,故连同前二步已脱去4个水,这时样品的化学式相当于 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。溶液已停止沸腾,并由蓝色溶液变成棕黄色固体。根据X射线粉末图5a和5c相比较,明显地看出晶格已发生变化。至142°C时再脱去二个水,样品的化学式相当于 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。样品由棕黄色固体变成蛋黄色固体。根据X射线粉末图5d与5e相比较,说明晶格仍与

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的相似。最后加热至 180°C 得到化学式相当于 Na_3SbS_3 的晶体。从X射线粉末图5e、5c、5d可见，它们基本上还是相似的，但是较强的线条则从图5c至图5e稍为向d/n大的方向移动，这说明脱水愈多晶格愈加扩大。

2. 结晶水对结构的影响

从 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 各个脱水阶段产物的溶解热图(图3)上可见，当样品含有9至6个水时，溶解热成一直线；样品只含有0至5个水时又成另一直线。前者斜率小过后者，二者不相平行。再根据X射线粉末图的比较，样品含有9至6个水时，粉末图的线条分布相似(图5a及5b)，这说明经过这一阶段脱水之后，晶格基本上仍保持不变。但当脱去第四个水之后，相应于化学式为 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的样品的粉末图(图5c)则出现有明显的晶格变化，所以图5c和图5b有明显的不同。由于晶格的变化需要消耗一定的能量，因此相应的溶解曲线便是不连续的。如果进一步脱水直至结晶水完全脱完，相应产物的粉末图可见图5c、5d、5e，它们三者很相似只是线条稍有移动，并且脱水愈多移动也愈多，这说明从 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 变成 Na_3SbS_3 时，点阵面间距稍为变大。

3. 水合能的计算

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的差热分析结果见图1。差热分析样品的用量为0.5163克，相当于 1.15×10^{-3} 克式量，样品中的含水量是 1.035×10^{-2} 克分子。第一步脱水吸热14.25卡，共计脱去一个水，也即相当于脱去 1.15×10^{-3} 克分子的水。由此算得每脱去一克分子的水吸热12.40千卡。第一步脱水的温度平均为 81°C ，在这个温度之下水的汽化热为9.91千卡/克分子^[7]，故水合能 = $12.40 - 9.91 = 2.49$ 千卡/克分子。从图3溶解热的测定中得出，第一步脱去一个水吸热相当于2.50千卡/克分子。二者相比较还是符合的。实验中溶解热的数据比差热分析的数据准确度较高。

差热分析第二步也是脱去一个水，同理算得脱去一克分子水吸热11.90千卡。第二步脱水温度平均为 123°C ，在这温度水的汽化热为9.42千卡/克分子^[7]。故水合能为2.48千卡/克分子。从溶解热算得水合能为2.50千卡/克分子。

差热分析第三步脱去7个水，吸热量相当于85.95千卡/克式量 Na_3SbS_3 。平均脱水温度为 145°C ，水的汽化热为9.02千卡/克分子^[7]。如果水合能取上二步的平均值，即可算得结构变化能为5.41千卡/克式量。从溶解热算得平均结构变化能为5.30千卡/克式量。

从差热分析和溶解热测定的结果相比较，它们二者所得的水合能和结构变化能是相符合的，这说明 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的脱水反应是可逆的。这也与把脱水后的样品溶于水中可以得到原来的样品的事实是一致的。

4. $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 性质的比较

(1) 晶形

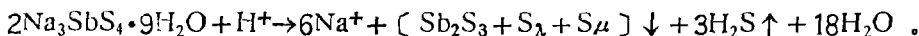
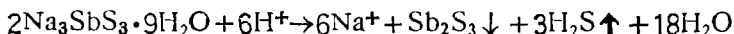
$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是浅绿黄色针状结晶而 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是淡黄绿色大块四面体结晶。

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 根据光性干涉图是双折射率较高的二轴晶, 从晶体外形可能属于单斜晶系, 而 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是立方晶系。

(2) 稳定性

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 容易潮解而 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在室温保持不变。

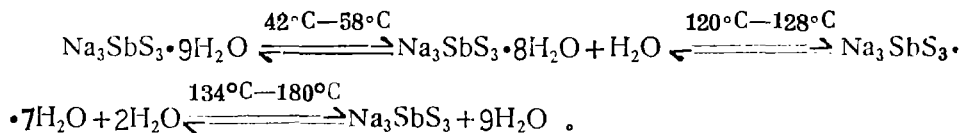
$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与酸作用得到红色无定形的 Sb_2S_3 , $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与酸作用得到红色无定形的 $[\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_\lambda + \text{S}_\mu]$ [8]。它们的反应如下:



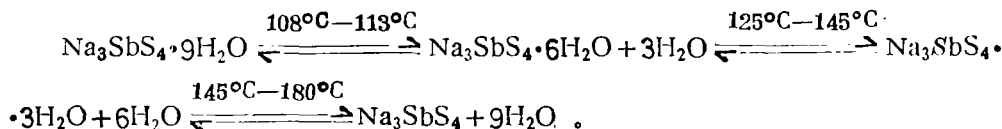
$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中的锑为三价, 故在空气中容易被氧化, 而 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 中的锑为五价, 故在空气中是稳定的。

(3) 脱水过程

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加热脱水过程可示意如下:



$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的加热脱水过程可示意如下:



$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱去 3 个水后晶格发生变化, 再脱至无水时晶格继续稍有移动。这种情况反映在溶解热的结果中, 以致使溶解热分成二条直线, 含有 6 个水的样品的溶解热为这二条直线的分界点。

$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱去 6 个水后晶格发生变化, 再脱至无水时晶格也继续稍有移动。因此, 溶解热的曲线也分为二直线, 含有 3 个水的样品的溶解热为这二直线的分界点。

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水合能为 2.49 千卡/克分子, 晶格变化能为 5.30 千卡/克式量。 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的水合能为 2.09 千卡/克分子, 晶格变化能为 5.64 千卡/克式量。二者在这一点上是相似的。这可能是由于 Na^+ 的配位情况近似, 水在结构中起的作用相似的缘故。

(4) 吸收光谱

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的特征吸收波长是 $221\text{m}\mu$, 而 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的特征吸收波长是 $277\text{m}\mu$ 。当 $\text{SbS}_3^=$ 氧化时可能变为 $\text{SbS}_4^=$ 及 $\text{SbOS}_2^=$, 因此 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液与空气接触时间较长就会使相当于特征吸收波长为 $221\text{m}\mu$ 的吸收峰消失, 而出现了相当于特征吸收波长为 $277\text{m}\mu$ 的吸收峰。 $\text{SbS}_4^=$ 的特征吸收波长比 $\text{SbS}_3^=$ 的长, 可能是由于 $\text{SbS}_4^=$ 中锑为五价极化作用较大以致使它周围的 $\text{S}^=$ 离子产生较大的变形。

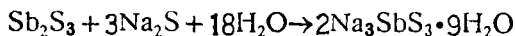
这样电子离核较远故易于激发。而 $\text{SbS}_3^{\equiv}$ 中锑是三价极化作用较弱。

(5) $\text{SbS}_3^{\equiv}$ 和 $\text{SbS}_4^{\equiv}$ 中心原子的价态

根据 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 性质的比较,知它们是有相似之处,如结晶水在结构中的作用,但毕竟相似性是较少。它们的晶形、稳定性、脱水过程,吸收光谱等差异很大。所以我们支持A.Grund和A.Preisinger的X射线测定结果,认为锑与4个硫是等距离的。而不同意E.Werner和N.Konopik认为 $\text{SbS}_4^{\equiv}$ 中锑是三价的想法。

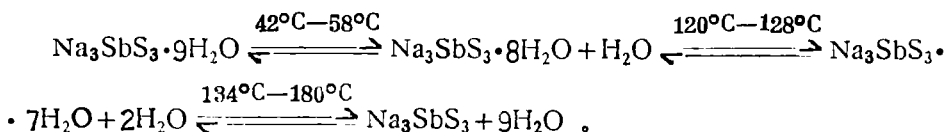
四 結 論

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 是淺綠黃色針狀結晶,可根据下式制得:



$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 受热、空气及酸作用,易于分解,故必须保存在碱性溶液之中。

从热分析测得 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程如下:



从X射线粉末法测得脱去2个水之后晶格仍不发生变化,脱去4个水之后晶格则发生变化,继续脱至无水时,晶格稍有些扩大。同时知其脱水过程是可逆的。

结晶水的水合能平均为2.49千卡/克分子。晶格变化能为5.30千卡/克式量。

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在微碱性溶液中的特征吸收波长为221m μ 。

通过 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 性质的比较知二者的差异很大,说明 $\text{SbS}_3^{\equiv}$ 中锑是三价而 $\text{SbS}_4^{\equiv}$ 中锑是五价。

参 考 文 献

- [1] 沈家树、黄德东、黄坤耀、張鳴孝: 中山大学学报(自然科学)3, 35—41 (1959)。
- [2] A.Grund & A.Preisinger: Acta Cryst. 3, 363—6 (1950)
- [3] E.Werner & N.Konopik: C.A. 45, 3735i (1951), 47, 4762p (1953)。
- [4] Г.Е. Лурье. С.И. Складенко И Г.Е. Каплан: Ж.О.Х. 20, 1554—9 (1950)
- [5] B.Ю. 卡尔雅金 И.И. 安捷洛夫: “无机化学制备手册”428—430 (1955)。
- [6] Hillbrand—Cundell: Applied Inorg. Anal. 228—9。
- [7] Charles D. Hodgman: “Handbook of chemistry and physics”,
- [8] 唐有祺、沈家树: 化学学报 21, 3, 285—302 (1955)。

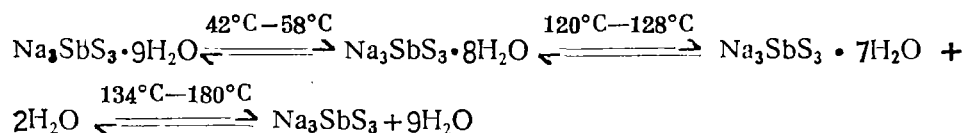
The Dehydration of Enneahydrated Sodium Thiosulphite

Shen Chia Shu, Huang Kun Yao, Chen Chien Po, Tao Chiu Chao

Abstract

$\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was synthesised by the reaction of Sb_2S_3 with Na_2S in aqueous solution at 60°C , which was light yellowish green needle form crystal, easily decomposed by air and acid.

By thermal analysis there were three steps in the reversible dehydration



By the evidences of X-ray powder method, the elimination of 3 molecules of water the crystal lattice are remained unchanged. After removing the fourth molecule of water the crystal lattice was changed and then increased gradually to anhydrous salt,

The average heat of hydration was 2.49 kcal/mol of H_2O . The change of crystal energy was endothermic with 5.3 kcal/gram formula weight.

The specific absorption band of $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in the dilute alkali solution was 221 $\text{m}\mu$.

The properties of $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were quite different from $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.