

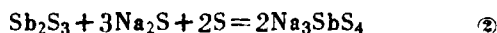
九水硫代錒酸鈉的脫水变化

沈家树 黄德东 黄坤耀 张鸣孝

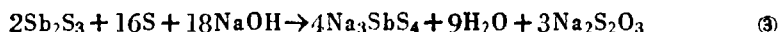
(武汉大学、中山大学化学系)

一、緒 言

1821年Schlippe^① 首先把三硫化二錒、硫酸鈉及木炭按照4:3:2的比例熔融,冷却后再加一份硫在水中煮沸即得九水硫代錒酸鈉 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 結晶。以后就把这盐命名为“Schlippesche Salz”。它在工业中是制备橡胶硫化剂五硫化二錒的原料。工业制备按照下列反应进行:



一般实验室的制备方法为:



关于錒的多硫化物的研究到目前为止所见不多。硫代錒酸鈉是最普通的化合物,而其结构直到近年才有人测定。

1912年Kirchhof^④ 认为结构式应为 $\text{NaS}-\text{S}-\text{Sb}=(\text{SNa})_2$,但是没有讨论到结晶水的问题。

1950年A.Grund和A.Preisinger^⑤ 用X射线粉末法测得 $n=4$, $a=11.96 \pm 0.02 \text{ \AA}$, 空间群为 $\text{P2}_13-\text{T}_4$ 。用试误法比较了118个衍射强度的计算及观察值,测定原子位置。4个Sb被S的四面体包围, $d=2.37 \text{ \AA}$; 8个Na被6个 H_2O 包围 $d=2.46 \pm 0.03 \text{ \AA}$; 其他4个Na被3个S, $d=2.91 \text{ \AA}$ 及3个 H_2O 所包围。Na的配位多面体为变形的八面体。 $\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 距离在 $3.15-3.52 \text{ \AA}$ 之间。结晶水有三种分布情况,每种3个,见图1。

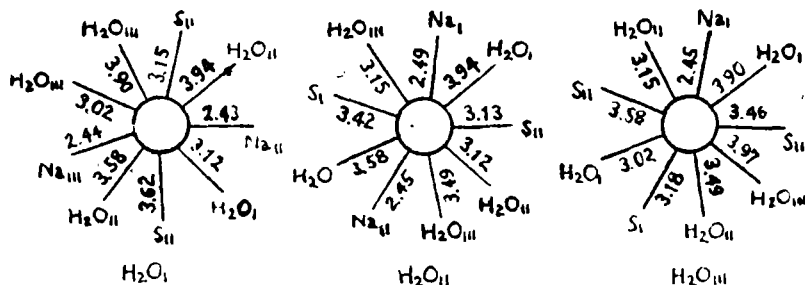
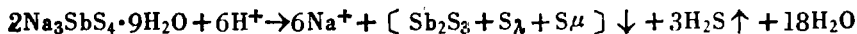


图1. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 晶体中三种水的分布

1952年E.Werner和N.Konopik^⑥ 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,所以有3个 S^0 及一个 S^{2-} 。而X射线结果所有S是等同的。

1953年 Machatschki^⑦ 从 A. Grund 和 A. Preisinger 的結果把硫代鉭酸鈉的結構与砷酸盐作比較, 認為硫代鉭酸鈉中存在有限絡离子 $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ 及 $[\text{SbS}_4]^{3-}$ 与 Na^+ 相偶合。

1955年唐有祺沈家树^⑧ 从硫代鉭酸鈉制备 Sb_2S_5 及 Sb_2S_4 中証明它的加酸反应为:



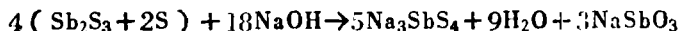
从上述工作中說明关于絡离子 $[\text{SbS}_4]^{3-}$ 中心原子 Sb 的价的問題, 鈉离子附近配位水的排布等都值得进一步討論。至于結構中水的稳定性及对結構所起的作用尙未见于文献。

我們这工作主要应用热分析方法再配合 X 射綫粉末法、溶解热等方法, 研究在加热过程中的变化, 从而探測其結構及加热的反应历程。

二、实验工作

1. 硫代鉭酸鈉的制备

制备按下列反应式进行:



7.7克 NaOH 溶于水中, 加热到沸騰, 再慢慢加混得很均匀的 18 克黑色 Sb_2S_3 和 3 克 S , 經常搅拌, 直到黑色消失, 溶液成棕黄色, NaSbO_3 成灰白色沉淀。因为 NaSbO_3 比 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 容易与 Na_3SbS_4 分离, 所以这方法比上面所提一般实验室方法好。乘热过滤后蒸发到开始結晶, 冷却后即得黄綠色大块結晶。硫代鉭酸鈉在水中的溶解度随温度增高而剧增, 在微量 NaOH 热溶液中多次重結晶后得到透明微綠色四面体結晶。保存时同样放在微碱性的溶液中, 需时随时取出。

样品经过化学分析鉭符合化

学式 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 差热分析

我們用手記式 Курнаков 差热仪。所用样品经过研細且加入的重量一定。采用的中性体为灼烧过的 Al_2O_3 。結果如图 2。做完样品的实验后紧接着做萘的差热曲綫。已知萘的熔融热为 35.6 卡/克^⑨。35.6 乘萘样品重即得萘熔融吸热量, 再除萘差热曲綫吸热谷的面积, 即得每单位面积相当热量。由此算得与 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 吸热谷面积相当的热量。

3. 热重量分析

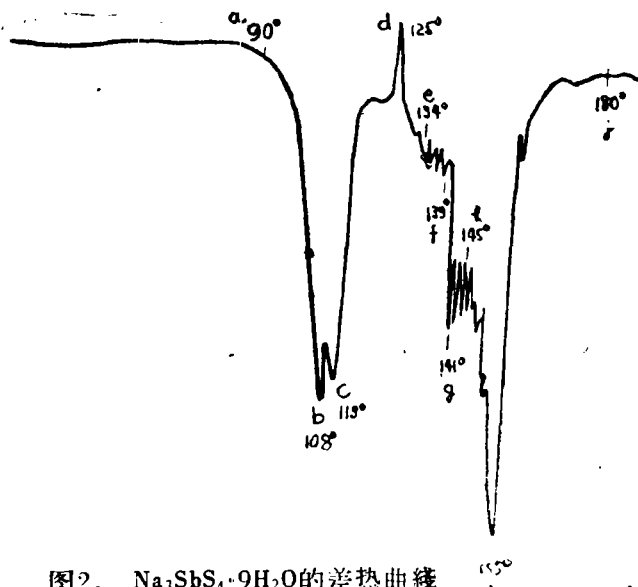


图2. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的差热曲綫

$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的热重量分析结果见图 3。差热分析与热重量分析曲线上的相当点都用同一符号。这样配合更可以明了脱水过程。

4. 溶解热的测定

为了与热分析结果作比较，我们测定了各个脱水阶段的溶解热。样品的处理方法是把样品放在坩埚中在 100°C 或 150°C 恒温加热脱水，过一定时间（半或一小时）取出称重，算得样品中含水量。研细溶在水中测溶解热。结果如表 1 及图 4。

$\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 经过脱水后再溶入水中又可得到原来样品，因此脱水是可逆反应。

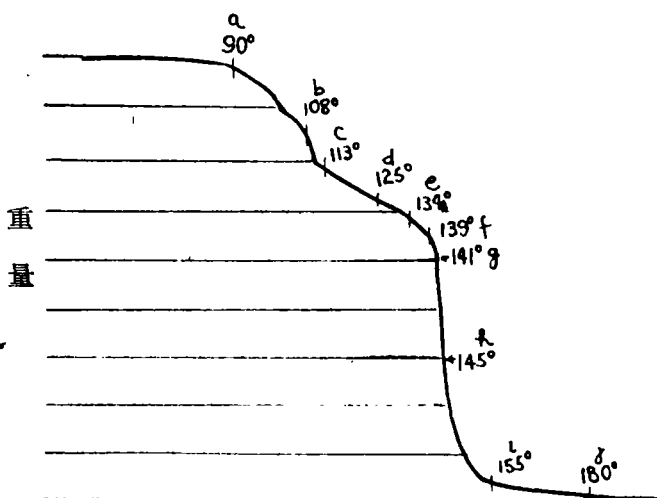


图3. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的热重量曲线

表 1 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱水后的溶解热

样品含水量 (克分子)	9	6.45	5.6	4.6	2.9	2.7	1.15	0
溶解热 (卡/克分子)	吸18570	吸14850	吸11350	吸9210	吸955	放930	放6930	放10920

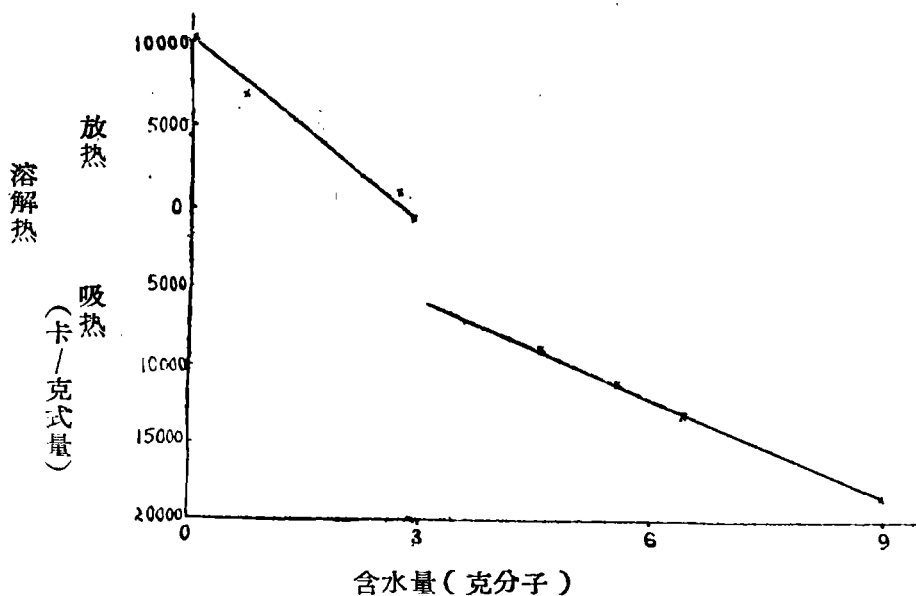


图4. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 脱水后的溶解热

5. 吸收光谱

我们应用 Unicam 分光光度计测定 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 2.2452×10^{-5} 克式量 / 饼 在 NaOH

0.0004克式量/立升水溶液中的吸收光譜。測量範圍 $\lambda=200-650m\mu$ 。結果如圖5。找到特征吸收頻率為 $277m\mu$ 。把脫水後產物相當化學式 $Na_3SbS_4 \cdot 6H_2O$, $Na_3SbS_4 \cdot 3H_2O$ 及 Na_3SbS_4 再溶於水, 找到同樣的特征吸收頻率, 這一點更加有力地證明脫水的可逆性。

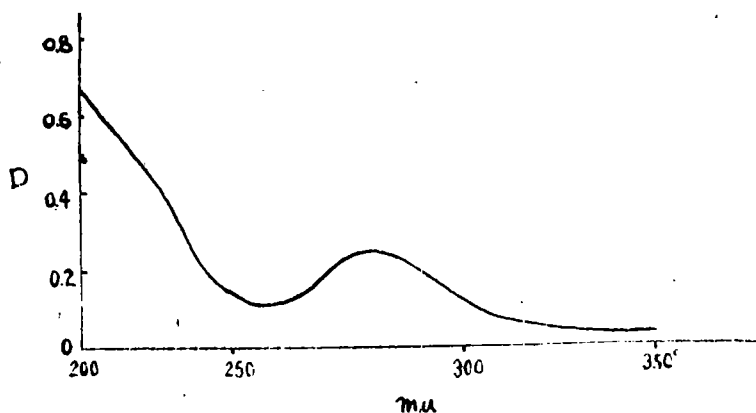


圖5 $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ 的吸收光譜

6. X射綫粉末圖

把新制得的样品按照热分析結果, 采取各个不同温度脱水阶段的产品, 进行X射綫粉末法分析。所用X射綫為 $CuK\alpha$ 。所得結果如表2及圖6。如果把各阶段热处理后所得的样品在空气中暴露会自动吸水。再进行照相則結果与未处理的样品完全相同。更說明各阶段的脱水是可逆的。

表2 $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ 热处理后的粉末圖

粉末圖号	热处理温度 $^{\circ}C$	样品相当化学式
6 a	未处理	$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$
6 b	145°	$Na_3SbS_4 \cdot 3H_2O$
6 c	200°	Na_3SbS_4

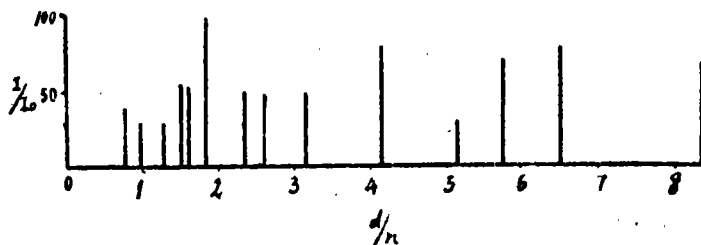
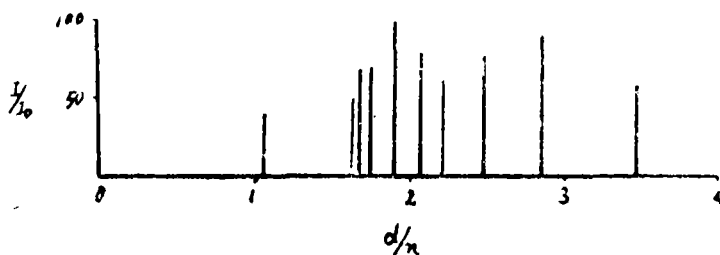
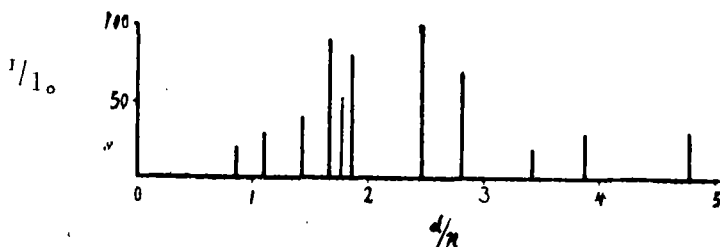


圖6 a $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ 的粉末圖

图 6 b $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的粉末图图 6 c Na_3SbS_4 的粉末图

三、讨 论

1. 脱水过程

从图 2 差热曲线及图 3 热重量分析曲线相比较,说明脱水分为三大步进行;每步脱出 3 个水,第二步与第三步的界线非常不明显。因为温度较高,水很容易脱出。但是在溶解热测定及 X 射线粉末图 6 b 及 6 c 中得到明显的区别。

第一步脱水从图 2 及加热过程中的性质变化看出,首先在 90°C 附近结晶水开始脱出,固体渐溶于结晶水中,溶液呈淡黄色。到 108°C 共失去 2 个水。在 113°C 溶液开始沸腾,因此图 2 上发现新变化点 C。这时失水速度较慢,到 125°C d 点共脱去 3 个水,得深绿色固体新物相,化学式为 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。从 X 射线粉末图上找到这时晶体结构仍旧保持为 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的晶格。

第二步脱水过程也可以分为几个小步。在 $125^\circ\text{--}134^\circ\text{C}$ 脱出第 4 个水,这时温度已较高,水很快蒸发,所以仍是固体状态。 $134^\circ\text{--}139^\circ\text{C}$ 没有多大变化;到 $139^\circ\text{--}141^\circ\text{C}$ 差热及热重量曲线很快下降,因为第 5, 6 个水脱出,得到新物相,从粉末图 6b 证明得到的晶体与 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 结构不同,化学式为 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。这时差热曲线曲折得很厉害,因为第 5, 6 个水刚脱完,第三步脱水很快在 145°C 开始,第 7, 8, 9 个水几乎是一起脱出的,最后到 180°C 得到新物相晶体 Na_3SbS_4 。结构与 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 均不同,见粉末图 6c。

2. 水合能的计算

图 2 差热分析用样品 0.4320 克,按化学式 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为 8.98×10^{-4} 克式量,含水为 8.082×10^{-3} 克分子。从差热曲线算得第一步吸热 31.82 卡,脱 3 个水相当脱水

2.694×10^{-3} 克分子, 故每脫 1 克分子水吸熱 11.6 仟卡。平均脫水溫度為 110°C , 減去汽化熱 9.56 仟卡/克分子水^⑨。故水合能為 2.04 仟卡/克分子水。從圖 4 溶解熱的測定第一步脫去的 3 個水, 每克分子水吸熱 2.09 仟卡。二者比較還相接近。實驗中溶解熱的數據比差熱分析的數據準確度高。

第二步脫水共吸熱 30.14 卡, 脫去 3 個水, 故每脫 1 克分子水吸熱 11.16 仟卡。平均脫水溫度為 135°C 。汽化熱每克分子水 9.28 仟卡^⑨。故水合能為 1.88 仟卡/克分子水。從圖 4 溶解熱測定中, 第二步脫去 3 個水與第一步相同, 吸熱 2.09 仟卡/克分子水。故第二步脫水時晶格移動的熱效應很少。

第三步脫 3 個水吸熱 35.2 卡, 相當吸熱 39.2 仟卡/克式量 Na_3SbS_4 。平均脫水溫度 150°C , 汽化熱每克分子水 9.06 仟卡^⑨。如果水合能與上面二步相同則得到晶格移動吸熱為 5.75 仟卡/克式量 Na_3SbS_4 。從圖 4 溶解熱計算晶格移動能為 5.644 仟卡/克式量 Na_3SbS_4 。

3. 內部結構問題

九水硫代錒酸鈉的粉末圖經過指標化後與 A. Grund 及 A. Peisinger 的工作相符合。再和脫水產物的粉末圖比較, 說明到 125°C 時脫去 3 個水後化學式相當 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 但是晶體結構仍與 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 相同。因此第一步脫出的水與結構影響不大。到 145°C 又脫出 3 個水, 從粉末圖 6b 說明新物相的存在, 化學式相當 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。這時結構雖有變化, 因為晶格移動能很小, 所以估計晶格變化不大。最後晶格有較大移動到 180°C 轉變為化學式相當 Na_3SbS_4 的晶體。這一點粉末圖 6c 很明顯地指出。總的說來結構中有三種水, 每種 3 個。從我們的實驗結果我們支持 A. Grund 和 A. Peisinger 的結論。對 Machatschi 認為存在 $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{2+}$ 是值得懷疑的。

關於 $[\text{SbS}_4]^{-3}$ 在結構中的作用及 Sb 是 3 價還是 5 價的問題我們正在進行 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_3\text{SbS}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的性質的比較。

四、總 結

九水硫代錒酸鈉的脫水過程分三步可逆進行。第一步在 $108^{\circ}\text{--}113^{\circ}\text{C}$ 脫去 3 個水得到 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶體, 這時晶格沒有變化; 第二步在 $125^{\circ}\text{--}145^{\circ}\text{C}$ 又脫去 3 個水, 得到 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶體, 晶格變化不大。 $145^{\circ}\text{--}180^{\circ}\text{C}$ 脫出最後 3 個水, 晶格移動得到 Na_3SbS_4 。

水合能平均為 2.09 仟卡/克分子水。從 $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脫水變成 Na_3SbS_4 晶格移動吸熱 5.6 仟卡/克式量。

在微鹼性溶液中特徵吸收頻率為 $277\text{m}\mu$ 。

参 考 文 献

- ① Mellor : "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry" vol. IX 570 (1929)
- ② Ullmann : "Enzyklopädie der technischen Chemie" I 546 (1928)
- ③ Vanino : "Präparative Chemie" 2 Aufl. Band I 247 (1952)
- ④ Kirchhof : Z. anorg. Chem. **112** 72 (1920)
- ⑤ A. Grund & A. Preisinger: Acta Cryst. **3** 363—6 (1950)
- ⑥ E. Werner & N. Konopik: Monatsh. **81** 1159—62 (1950)
[C.A. (1951) 3735 i, (1953) 4762p]
- ⑦ Machatscki: Periodic Mineral (Rome) **22** 23—4 (1953)
[C.A. (1953) 9221 i]
- ⑧ 唐有祺, 沈家树: 化学学报 **21** 3, 285—302 (1955)
- ⑨ Charles D. Hodgman "Handbook of Chemistry and Physics"

THE DEHYDRATION OF ENNEAHYDRATED SODIUM THIOSULPHATE

Huang Te Tung, Huang Kun Yao, Chang Min Hsiao, Shen Chia Shu
(Department of Chemistry, Wu Han University and Sun Yat San University)

ABSTRACT

There were three steps in the dehydration of enneahydrated sodium thiosulphate $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The first step was the elimination of 3 molecules of water at $108^\circ\text{--}113^\circ\text{C}$. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was obtained but its crystal lattice remained unchanged. The second step was the elimination of another three molecules of water at $125^\circ\text{--}145^\circ\text{C}$, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was obtained accompanying the change of crystal lattice. The last 3 molecules of water were eliminated at $145^\circ\text{--}180^\circ\text{C}$, Na_3SbS_4 was obtained and the crystal lattice was changed also. The dehydration processes were reversible.

The average heat of hydration was 2.09 kcal/mol. of H_2O . The change of the crystal lattice from $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ to Na_3SbS_4 was endothermic, 5.6 kcal/gram formula weight was absorbed.

The specific absorption frequency of dilute alkaline solution was $277\text{m}\mu$.