

ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИОСУЛЬФАТО-ТИОМОЧЕВИННЫХ КОМПЛЕКСОВ СВИНЦА ПРИ НАГРЕВАНИИ

Н.Б. Егоров, Л.П. Ерёмин*, А.М. Ларионов**, В.Ф. Усов

Томский политехнический университет

*Юргинский технологический институт при ТПУ

**Томский государственный педагогический университет

E-mail: ego@phtd.tpu.ru

В атмосфере азота исследован термолиз тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца в интервале температур 20...500 °С. На различных стадиях процесса получены рентгеновские, ИК- и масс-спектры продуктов термического разложения. Идентифицированы продукты термолиза и обсуждена последовательность их получения.

Ключевые слова:

Термолиз, комплексы свинца(II), тиосульфаты, тиомочевина, сульфид свинца.

Key words:

Thermolysis, the complex of lead(II), thiosulfate, thiourea, lead sulfide.

Введение

Интерес к смешанным комплексам свинца с тиомочевинной связан с возможностью получения из них в результате термического распада [1] тонкопленочного сульфида свинца для создания высокочувствительных инфракрасных детекторов, химических сенсоров токсичных газов, ионселективных электродов и оптически активных покрытий [2–4].

Взаимодействием комплексного тиосульфата свинца с тиомочевинной (*thio*) получены и исследованы методами ИК-спектроскопии и термического анализа тиосульфато-тиомочевинные комплексы свинца (ТТКС): белый $PbS_2O_3 \cdot (NH_2)_2CS \cdot H_2O$ (ТТКС-1) и желтый $PbS_2O_3 \cdot 2(NH_2)_2CS \cdot H_2O$ (ТТКС-2) [5].

Из ИК-спектров следует, что в обоих комплексных соединениях тиосульфатогруппа является бидентантным лигандом и координируется со свинцом одновременно через серу и кислород, а тиомочевина – через серу. Исследование термолиза показало, что превращения обоих соединений имеют сходный характер. При нагревании ТТКС в интервале температур 20...500 °С происходит уменьшение массы веществ в несколько стадий. Эти процессы сопровождаются эндотермическими тепловыми эффектами.

Аналогичные тиосульфато-тиомочевинные соединения свинца были получены ранее [6, 7] другими способами. Термическая устойчивость этих соединений не исследована. Цель данной работы – исследование термолиза ТТКС с определением продуктов распада и возможных стадий процесса.

Экспериментальная часть

Получение ТТКС проводили по описанной методике [5]. Использовали реактивы марки «х.ч.». Растворы, используемые для получения ТТКС, имели концентрации $C_{Pb(NO_3)_2} = 0,5$ моль·л⁻¹, $C_{Na_2S_2O_3} = 2$ моль·л⁻¹, $C_{thio} = 1$ моль·л⁻¹.

Термогравиметрические (ТГ) исследования проводили с помощью анализатора SDT Q600 в ди-

апазоне температур 20...500 °С в азоте при атмосферном давлении. Скорость нагрева образца 5 град/мин.

Идентификацию продуктов термического разложения осуществляли с помощью рентгенофазового анализа (РФА), ИК- и масс-спектроскопии.

Рентгенограммы образцов получали с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 7000 (CuK_{α} -излучение).

ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 в диапазоне 400...4000 см⁻¹ при 20 °С. Для этого порошки исходных ТТКС помещали в стеклянную трубку, понижали давление до 0,1 Па, запаивали трубку и нагревали до соответствующей температуры. После вскрытия ампул прессовали таблетки ТТКС в КВг. ИК-спектры записывали для образцов, выдержанных до и после соответствующих эндоэффектов.

Выделяющиеся при термическом разложении газы анализировали с помощью хромато-масс-спектрометра TRACE DSQ.

Результаты и их обсуждение

Результаты термогравиметрических исследований представлены на рис. 1, а, для ТТКС-1 и на рис. 1, б, для ТТКС-2 в виде кривых убыли массы от температуры $m(T)$ и кривых дифференциально-термического анализа (ДТА). Как видно из рисунков, при нагревании до 500 °С происходит уменьшение массы веществ, сопровождающееся эндотермическими тепловыми эффектами при температурах в областях 119, 173, 240 °С – для ТТКС-1 и в областях 96, 165, 204, 282 °С – для ТТКС-2.

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходных ТТКС [5] (кривые 1, 2) и твердых продуктов их термолиза (кривые 3–6).

В ИК-спектрах твердых продуктов термолиза, записанных после 120 °С (рис. 2, кривые 3 и 4), исчезают полосы валентного колебания $\nu(OH)$ в области 3463 и 3512 см⁻¹, происходит уменьшение интенсивности полос поглощения, характерных для тиосульфатогруппы: валентных $\nu_{as}(SO)$ и $\nu_s(SO)$

в области 1139 и 998 см^{-1} и деформационных $\nu_s(\text{SO})$ в области 659 см^{-1} .

Таким образом, начальная стадия разложения ТТКС связана с удалением молекул воды и началом разложения тиосульфатогруппы. Процессу дегидратации соответствуют эндотермические эффекты $\sim 119^\circ\text{C}$ (рис. 3) и $\sim 96^\circ\text{C}$ (рис. 4).

Убыль массы ТТКС-1 в области температур 119°C составляет 2,39 %, а для ТТКС-2 в области температур 96°C – 3,44 %. Теоретически рассчитанная убыль массы молекул воды в ТТКС для этих температур составляет соответственно 4,35 и 3,68 %. Отличие экспериментальных результатов и теоретических данных объясняется тем, что дальнейшая дегидратация маскируется убылью массы в последующей стадии термоллиза.

Поскольку в тиосульфат-ионе самой слабой связью является связь сера-сера [8], то, вероятнее всего, распад тиосульфат-иона начинается именно с разрыва этой связи. Схематически эти процессы можно представить так:

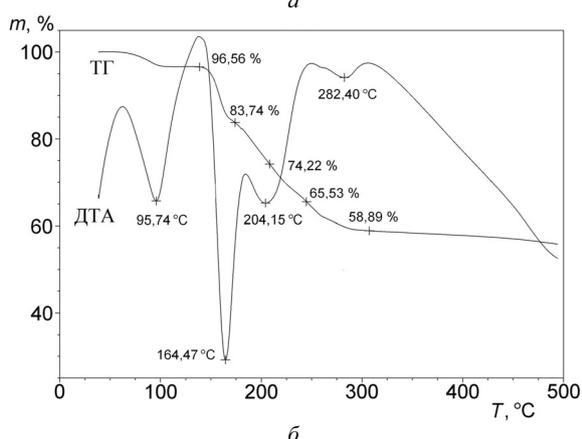
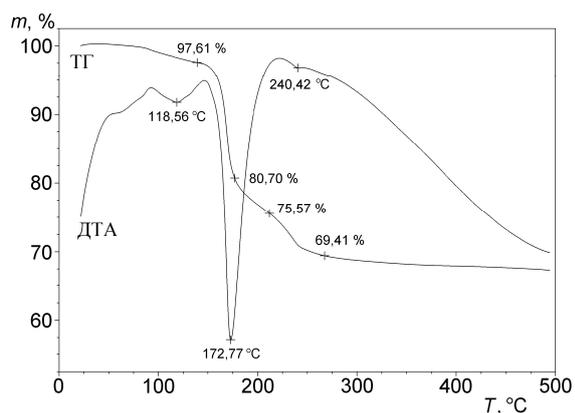
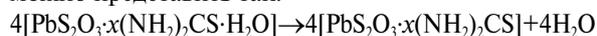


Рис. 1. Дериwатограммы: а) $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{PbS}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ где x – количество молекул $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$; $x=1$ в ТТКС-1 и $x=2$ в ТТКС-2

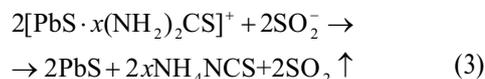
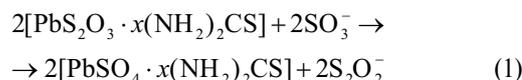
При написании схемы термоллиза в качестве исходных веществ использовали четыре молекулы ТТКС, что позволило в дальнейшем составить схему с учетом всех предполагаемых стадий.

Остатки ТТКС после изотермического нагревания (120°C) приобретают черный цвет, что свидетельствует об образовании в них PbS. Уменьшение характерных для тиосульфатогруппы полос поглощений $\nu_{\text{as}}(\text{SO})$ и $\nu_s(\text{SO})$ в ИК-спектрах ТТКС (рис. 2, спектры 3, 4) свидетельствует о том, что при образовании PbS поставщиком серы является тиосульфатогруппа.

Процессу разложения тиосульфатогруппы соответствуют эндотермические эффекты в области 173°C (рис. 1, а) и в области 165°C (рис. 1, б). При дальнейшем распаде тиосульфатогруппы происходит превращение координированной $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$.

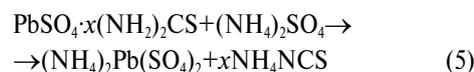
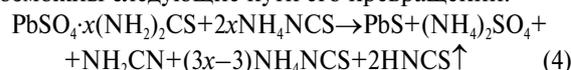
В ИК-спектре (рис. 2, кривая 5) исчезают полосы, характерные для тиосульфатогруппы, и остаются лишь полосы поглощений, отвечающие колебаниям молекул $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, связанных с атомами свинца. Кроме этого, в ИК-спектре появляется полоса поглощения при 2068 см^{-1} , характеризующая колебания тиоцианатогруппы. Образование тиоцианат-иона связано с изомеризацией $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ в тиоцианат аммония. Известно, что в области 170°C в равновесии находятся 75 % тиоцианата аммония и 25 % тиомочевины [9]. ИК-спектры остатков ТТКС при 200°C идентичны (рис. 2, кривая 6).

Эти процессы можно представить в виде последовательности, аналогичной той, что предложена при термоллизе тиосульфата свинца [10]:



Рентгенограммы твердых продуктов распада ТТКС, полученных после нагрева соединений при 170 и 300°C , идентичны. Результаты их обработки сопоставлены с базой данных по кристаллическим структурам неорганических соединений (ICSD) и представлены в таблице. Как видно из таблицы, в рентгенограмме присутствуют все основные рефлексы PbS. Также хорошо выражены рефлексы $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$. Таким образом, продукты термоллиза ТТКС состоят из двух соединений: PbS и $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$.

Образование $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ возможно в процессе распада комплексного соединения $\text{PbSO}_4 \cdot x(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, полученного по ур. (1). Это соединение содержит атом свинца, координированный одновременно серой и кислородом, поэтому возможны следующие пути его превращений:



Полученный в реакции (4) цианамид образует тиоцианат гуанидина



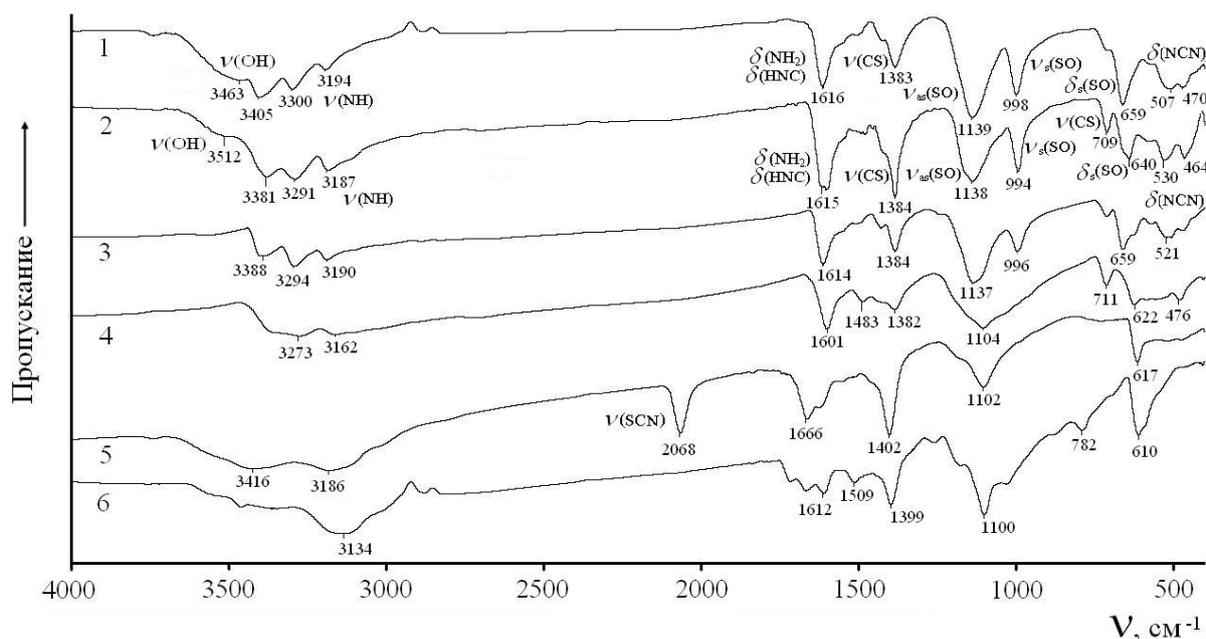


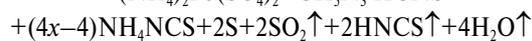
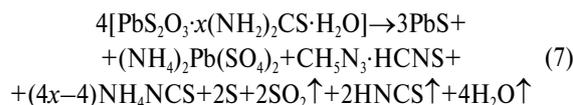
Рис. 2. Зависимость пропускания образцов ТТКС и его остатков после термолита от волнового числа ν : 1) $PbS_2O_3 \cdot (NH_2)_2CS \cdot H_2O$; 2) $PbS_2O_3 \cdot 2(NH_2)_2CS \cdot H_2O$; 3) $PbS_2O_3 \cdot (NH_2)_2CS \cdot H_2O$ после 120 °С; 4) $PbS_2O_3 \cdot 2(NH_2)_2CS \cdot H_2O$ после 120 °С; 5) ТТКС после 170 °С; 6) ТТКС после 200 °С

Таблица. Отнесение рефлексов $I(2\theta)$ на рентгенограмме продуктов термолита ТТКС-1 и ТТКС-2

Продукты термолита		PbS (ICSD № 63094)		$(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$ (ICSD № 15888)	
2θ , град	I , %	2θ , град	I , %	2θ , град	I , %
12,14	15,19	–	–	12,16	100,00
–	–	–	–	18,80	40,54
20,08	18,91	–	–	20,08	22,37
–	–	–	–	24,58	22,35
25,96	79,38	26,00	94,87	–	–
27,50	20,46	–	–	27,50	33,86
30,08	100,00	30,12	100,00	–	–
32,06	16,00	–	–	32,06	34,83
34,40	15,69	–	–	34,40	38,81
–	–	–	–	37,82	12,07
–	–	–	–	38,12	12,70
40,72	12,68	–	–	40,72	21,98
42,74	12,98	–	–	42,74	21,17
43,06	73,14	43,12	72,82	–	–
45,60	10,56	–	–	45,54	9,94
50,96	47,77	51,04	49,37	–	–
53,40	28,57	53,48	25,15	–	–
62,52	19,62	62,62	11,92	–	–
68,90	19,11	68,98	20,52	–	–
70,94	31,09	71,04	33,41	–	–
78,94	21,33	79,04	24,59	–	–

Образование цианамиды с последующим его превращением в тиоцианат гуанидина показано при исследовании термического разложения тиомочевинны [7].

Суммарное уравнение термолита ТТКС в результате протекания всех перечисленных выше стадий можно представить следующим образом:



Процессы (1)–(6) протекают в области эндотермического пика 165 °С в ТТКС-1 и пика в области 173 °С в ТТКС-2.

После превращений, описываемых суммарно уравнением (7), тиомочевина, координированная в ТТКС-1, претерпела превращения, причем на четыре молекулы $(NH_2)_2CS$ в исходных соединениях образовалась одна молекула тиоцианата гуанидина $CH_3N_3 \cdot HNCNS$. В ТТКС-2 дополнительно образовались четыре молекулы NH_4NCS (возможно частично в виде $(NH_2)_2CS$). Твердые остатки составляют теоретически 80,7 % для ТТКС-1 и 83,8 % для ТТКС-2, что хорошо согласуется с данными термического анализа (рис. 1).

В области эндотермического эффекта при 204 °С для ТТКС-2 накопившийся в нем NH_4NCS также превращается в тиоцианат гуанидина



Аналогичное превращение NH_4NCS установлено в [9].

Эндотермические эффекты в области 240 °С для ТТКС-1 и в области 282 °С для ТТКС-2 связаны с пиролитическим распадом тиоцианата гуанидина с образованием мелама и мелама. Образование NH_3 , CS_2 , $HNCS$, мелама и мелама при термолите $(NH_2)_2CS$ ранее наблюдали в [9].

После удаления продуктов распада $(NH_2)_2CS$ и NH_4NCS получают остатки твердых PbS и $(NH_4)_2Pb(SO_4)_2$. Теоретически они составляют 69,7 %

от массы исходного ТТКС-1 и 58,9 % от исходной массы ТТКС-2. Это хорошо согласуется с данными термического анализа (рис. 1).

Образование SO_2 , NH_4SCN и S при термоллизе ТТКС подтверждается также данными масс-спектрометрии. В составе продуктов термоллиза присутствуют ионы с массовыми числами: 42; 48; 60; 64; 76; 96; 128; 160; 192; 224 и 256.

Ионные токи в масс-спектре, соответствующие массе 48 и 64 ат. ед., вероятнее всего относятся к осколочному SO^+ и SO_2^+ . Наличие в масс-спектрах молекулярного иона S_8^+ с массовым числом 256 и фрагментация его от S_8^+ до S_2^+ ($m/Z=224$; 192; 160; 128; 96 и 64) однозначно свидетельствует об образовании серы при термоллизе ТТКС. Ионные токи, соответствующие массовым числам 42; 60 и 76, по всей видимости относятся к фрагментам молекулы тиомочевинны и тиоцианату аммония: H_2NCS^+ ($m/Z=42$); H_2NCS^+ ($m/Z=60$) и CS_2^+ , NH_4SCN^+ ($m/Z=76$).

Выводы

1. Методами термогравиметрического, рентгенофазового анализа, ИК- и масс-спектрометрии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наумов А.В., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Тиомочевинные координационные соединения в процессах синтеза сульфидов металлов // Химическая промышленность. – 2003. – Т. 80. – № 2. – С. 17–26.
2. Najdoski M., Minceva-Sukarova B., Drake A., Grozdanov I., Chunnilal C.J. Optical properties of thin solid films of lead sulfide // Journal of Molecular Structure. – 1995. – V. 349. – P. 85–88.
3. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора оксидов азота на основе сульфида свинца // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 8. – С. 846–850.
4. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Исакова О.А. Свинец-селективные электроды на основе сульфидов свинца и серебра // Журнал аналитической химии. – 1974. – Т. 39. – № 8. – С. 1552–1556.
5. Егоров Н.Б., Ерёмин Л.П., Усов В.Ф., Ларионов А.М., Фитерер И.П. Исследование тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 1. – С. 123–128.

показано, что при термоллизе тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца в области температур 20...500 °С образование PbS происходит по двум механизмам: первый определяется координацией атома свинца серой тиосульфатогруппы, возбуждением и разрывом связи сера-сера этой группы; второй, следующий за первым, связан с координацией атома свинца серой тиомочевинны.

2. Термическое разложение тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца состоит из удаления воды из исходных соединений и начала разложения тиосульфатогруппы с разрывом в ней связи сера-сера; завершения термического разложения тиосульфатогруппы с частичным превращением координированной тиомочевинны; термического распада тиомочевинны; очистки PbS и $(\text{NH}_4)_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ от продуктов разложения тиосульфатогруппы и тиомочевинны.

Авторы благодарят сотрудников научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» за съемку и расшифровку рентгенограмм продуктов термоллиза ТТКС. Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», проект 2.1.1/734.

6. Гюннер Э.А., Орлянская А.К. Соединения тиомочевинны с некоторыми малорастворимыми солями свинца // Украинский химический журнал. – 1972. – Т. 39. – № 9. – С. 882–885.
7. Nardelli M., Chierici I. Tiosolfati di metallic bivalenti e molecole solforate (tiourea, etilentiourea) // Gazz. Chim. Ital. – 1958. – V. 88. – P. 832–836.
8. Харитонов Ю. Я., Князева Н.А., Гоева Л.В. Нормальные колебания тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ // Оптика и спектроскопия. – 1968. – Т. 24. – № 4. – С. 639–641.
9. Нурахметов Н.Н., Беремжанов Б.А., Утина З.Е., Медиханов Д.Г. Термическое разложение тиокарбамида и его солей // Химия и химическая технология. – Алма-Ата: Изд-во АН КазССР. – 1974. – Вып. 16. – С. 49–53.
10. Мамылов С.Г., Ломовский О.Н. Механизм термического разложения тиосульфата свинца // Известия СО РАН СССР. Серия химических наук. – 1988. – № 19. – Вып. 6. – С. 61–64.

Поступила 14.07.2010 г.