

表 1 铅化合物与不同摩尔比的 NaOH 反应的主要产物
Table 1 Products of Lead (I) Compounds with Sodium Hydroxide in Variolus Mole Ratio

No.	reaction system	mole ratio lead (I) compounds : NaOH			
		1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4
I	Pb(Ac) ₂ · 3H ₂ O + NaOH	PbO (red, yellow) (the first step)	PbO (red)	PbO (red)	PbO (red)
		3Pb(Ac) ₂ · PbO · H ₂ O (white) (the second step)			
II	Pb(NO ₃) ₂ + NaOH	PbO (red, yellow)	PbO (red)	PbO (red)	PbO (red)
III	PbCl ₂ + NaOH	PbO (red, yellow)	PbO (red)	PbO (red)	PbO (red)
IV	PbSO ₄ + NaOH	PbO (red, yellow)	PbO (red)	PbO (red)	PbO (red)

2 结果与讨论

2.1 XRD 谱

Pb(Ac)₂ · 3H₂O 与 NaOH(1 : 1) 一经混合研磨立即测定 XRD 谱(见图 1B), 主要为 PbO 的衍射峰, 此外有尚未反应的反应物 Pb(Ac)₂ · 3H₂O 的衍射峰。从反应 3 h 后所得的第二步产物的 XRD 谱(见图 1D) 可见 Pb(Ac)₂ · 3H₂O 的衍射峰已完全消失, PbO 的衍射峰也大大减弱, 出现了新的强衍射峰, 说明 Pb(Ac)₂ · 3H₂O 与 PbO 进一步形成了新的化合物。Pb(Ac)₂ · 3H₂O 与 NaOH(1 : 2) 的反应产物的 XRD 谱(见图 1C), 主要为 PbO(红) 的衍射峰。此外, 按文献方法液相合成的 3Pb(Ac)₂ · PbO · H₂O 及 Pb(Ac)₂ · 3H₂O 与 PbO(3 : 1) 室温固相合成产物的 XRD 谱分别为 1G、1F, 两者非常吻合, 与 1D 的主要衍射峰也基本吻合, 1D 由于固-固相反应生成的晶形不太好, 使强度较弱。

反应体系 I 的产物 XRD 测定结果与 3Pb(Ac)₂ · PbO · H₂O 的标准 X 衍射卡(JCPDS) 数据见表 2。

该化合物的 XRD 衍射峰存在较强的择优取向, 实验测定反映了这种现象存在。

表 2 反应体系 I 产物与 3Pb(Ac)₂ · PbO · H₂O 标准 X 衍射数据
Table 2 X-Ray Diffraction Date of the Product of Reaction System I (Found)
and 3Pb(Ac)₂ · PbO · H₂O (Theoretical)

d / Å		I / I ₁	
found	theoretical	found	theoretical
11.905	12.20	100	650*
5.949	5.956	1	32*
3.955	3.959	2	35*
3.070	3.068	4	72
2.965	2.964	8	100*
2.366	2.368	5	82*
1.971	1.972	1	31*
1.757	1.758	1	11*

An asterisk * indicates preferred orientation. In order to obtain moderate intensities, the strongest peak below $d(111) = 9$ was taken as $I/I_1 = 100$. A few peaks therefore have intensities up to 650.

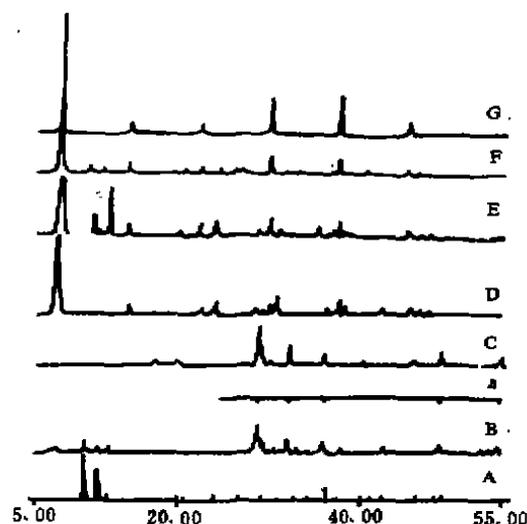
2.2 TG、DSC 谱

$Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 与 $NaOH(1:1)$ 固相反应产物的 TG、DSC 谱见图 2。(1)在 57.6 C 前后出现一吸热峰,同时,失重曲线相应位置出现一失重台阶。此吸热峰为分子中结晶水的脱去峰。失重率较脱去一分子水的理论失重率高,是因为样品表面的吸附水所致。(2)在峰值 108.1 C 出现的吸热峰,其失重曲线相应位置处未观察到重量损失,它可能对应于产物 $3Pb(Ac)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ 中三个 $Pb(Ac)_2$ 分子由结构紧密的三聚体转变为较为松散的结构吸热过程。(3)在峰值为 300.4 C 处出现一强吸热峰,同时,失重曲线相应位置出现失重台阶,失重百分率为 4.9%,与失去一分子的 HAc 的理论失重率相当。从 300.4 C 到 431.4 C 温度区间内共出现三个吸热峰,其失重曲线的相应位置也都出现了相应的失重变化。总的失重百分率为 19.70%,与失去 4 mol HAc 分子的理论失重百分率(19.60%)相符合,说明产物发生分解。此外,尚有两个 HAc 分子在此温度区间未分解,表明产物分子中六个 AC^- 与 Pb^{2+} 的结合程度是有差异的。

按文献方法合成的 $3Pb(Ac)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ 的 TG、DSC 图结果与上述结果基本一致,只是产物分解的吸热峰的温度低一些(246.2 C),且在 393.8 C 及 414.2 C 出现了失去第五个及第六个 HAc 分子的吸热峰。出现这种差异的原因可能是由于固相反应中杂质的存在对热分解有阻碍作用,致使热分解温度滞后,且热分解程度不如纯净 $3Pb(Ac)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ 的完全。

2.3 反应物摩尔比对固相反应产物的影响

分别研究了 $Pb(II)$ 化合物与 NaOH 的摩尔比为 1:1、1:2、1:3、1:4 的固相反应体系,发现随着摩尔比的增加,固相反应产物的颜色由黄→红变化。XRD 测定表明:体系 1 中 1:1 摩尔比反应体系第一步反应后有尚未反应的 $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 的衍射峰和产物 $PbO(黄)$ 和 $PbO(红)$ 的衍射峰。1:2 反应体系中反应物 $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 的衍射峰已完全消失,主要为红色 PbO 的衍



A: $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$
 B: $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O + NaOH(1:1)$ (5 min.)
 [a. $PbO(红)$]
 C: $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O + NaOH(1:2)$
 D: $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O + NaOH(1:1)$ (3 h)
 E: $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O + NaOH(2:1)$
 F: $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O + NaOH(3:1)$
 G: $Pb(Ac)_2 \cdot PbO \cdot H_2O$ (in solution, according to ref. [1])

图 1 $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 与 NaOH 在室温条件下固相反应的 XRD 图

Fig. 1 XRD spectra for the solid state reaction of lead acetate hydrate with sodium hydroxide at room temperature

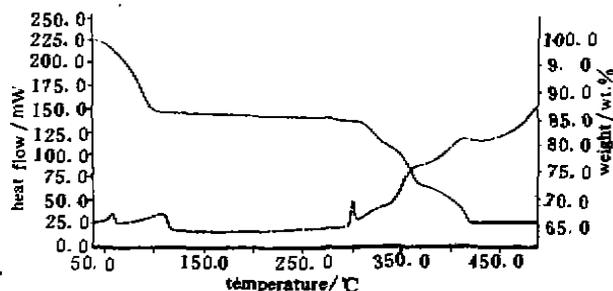


图 2 $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 与 $NaOH(1:1)$ 固相反应产物的热重-差热图

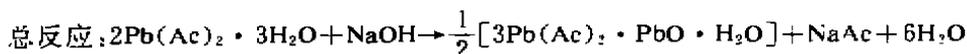
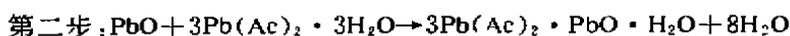
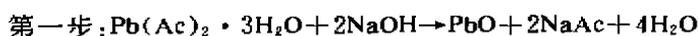
Fig. 2 TG-DSC Spectra for the solid state reaction product of lead acetate hydrate with sodium hydroxide (1:1)

射峰。1:3 及 1:4 反应体系的结果除有过量的 NaOH 外,与 1:2 反应体系的结果基本相同。由此说明(1)随着 NaOH 摩尔数增加,固相反应进行的程度更完全。(2) $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 摩尔比为 1:1 时, $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 过量,与产物 PbO 可以发生进一步作用。(3)反应物的 1:2,1:3,1:4 摩尔比反应产物主要为 PbO,且以红色 PbO 为主。红色 PbO 为常温下稳定结构,这与文献报道相符^[2]。

有文献报道^[3]:在聚乙烯容器中 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 作用时,首先得到黄色正交晶系 PbO,随即变为红色四方晶系 PbO。这种转变对杂质非常敏感,当存在 10 ppm 浓度的硅、锗、磷、砷等元素,这种转变即被阻止。所以纯的红色 PbO 的制备必须在聚乙烯容器中。在我们的实验中,当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 一经研磨,首先产生黄色 PbO,继续研磨发生了 PbO(黄)向 PbO(红)的转化。由于研磨是在玛瑙研钵中进行,硅的存在不利于这种转化,致使反应物中红色 PbO 和黄色 PbO 共存。

2.4 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的固相反应

实验中发现 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 PbCl_2 、 PbSO_4 与 NaOH 的不同摩尔比固相反应产物稳定,为两种 PbO 的混合物,红色 PbO 为主要成分。 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的固相反应,1:2 摩尔比的反应体系产物与其它 Pb(Ⅱ)化合物的反应产物相似,而 1:1 摩尔比的反应体系却表现出了不同的反应现象。当 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 以 1:1 摩尔比混合研磨时,得到的首先是两种 PbO 混合物,经室温放置 3 小时后桔黄色产物完全变为白色,转变速率随温度升高而加快。XRD 研究表明,第一步得到的产物为两种 PbO,同时体系中还有未反应的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,而最终的白色产物的 XRD 图表明; $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的衍射峰消失,两种 PbO 衍射峰的强度也大大降低,而出现了新的强衍射峰(见图 1D)。由此推测该反应经历了二步反应:



为了证明对反应历程的推测是否合理,我们将 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 按 2:1 混合研磨,其产物的 XRD 衍射图见图 1E,可以看出与 D、F、G 相吻合,只是 E 中还有尚未反应完全的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰,说明产物为 $3\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$,从而也说明对反应机理的推测是正确的。

其他 Pb(Ⅱ)化合物与 NaOH 的反应及 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与 NaOH 的 1:2,1:3,1:4 摩尔比反应体系都只得到两种 PbO,没有上述第二步反应发生,这说明体系中存在过量 $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是发生上述第二步转变的决定因素。

此外,我们也研究了 KOH 与 Pb(Ⅱ)化合物的固相反应,其结果与 NaOH 和 Pb(Ⅱ)化合物的反应结果类似。

铅(Ⅱ)化合物与 NaOH 在溶液中反应时,得到 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沉淀,当 NaOH 过量时,两性的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 白色沉淀消失,得到澄清的 Na_2PbO_2 溶液^[7],而当铅(Ⅱ)与 NaOH 通过固相反应却得到了两种结构的 PbO。相同的反应物在固、液相中产物不同的实例,已有一些关于 Cu(Ⅱ)化合物的研究报道^[4-6],对此类反应产物及反应机理的研究无疑对固相反应机理的研究提供了有意义的启示。

参 考 文 献

- [1] Kewstrow W., Langereis C. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, **1965**, **27**(12), 2533.
- [2] Greenwood N. N., Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann Ltd. **1984**, 611.
- [3] Bailar J. C., Emeleus H. J. et al *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford. **1973**, 119.
- [4] Xin X. Q., Zheng L. M. *J. Solid state Chem.* **1993**, **106**, 451.
- [5] Lei L. X., Xin X. Q. *Thermochimica Acta* **1996**, **61**, 273.
- [6] JIA Dian-Zheng(贾殿贻), YAN Li-Xin(杨立新), XIA Xi(夏熙) *Huaxue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **1997**, **4**, 5).
- [7] LIN Shu-Chang(林树昌), ZENG Yong-Huai(曾泳淮) *Analytical Chemistry(分析化学)*, Beijing: Higher Education press. **1994**.

STUDIES ON THE SOLID STATE REACTIONS OF LEAD (I) COMPOUNDS WITH SODIUM HYDROXIDE AT ROOM TEMPERATURE

DU Jiang-Yan Li Ren-Yu ZHU Xiao-Lei CHEN Chang-Yu ZHOU Zhi-Hua

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

The solid state reactions of lead (I) compounds with sodium hydroxide were studied at room temperature. It was proved that the reactions in solid state are different from those in solution. The solid state reaction of lead acetate hydrate with sodium hydroxide was studied mainly. XRD, TG-DSC measurements were performed to characterize the solid state reaction process and products.

Keywords: lead (I) compound sodium hydroxide solid state reaction