

Marek SMOLIK, Marian KOWALCZYK,  
Tadeusz PUKAS

Instytut Chemii i Technologii  
Nieorganicznej

ROZKŁAD TERMICZNY WINIANU OŁOWIAWEGO I JEGO MIESZANIN  
ZE SZCZAWIANEM OŁOWIAWYM

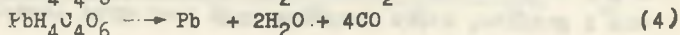
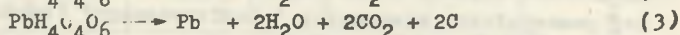
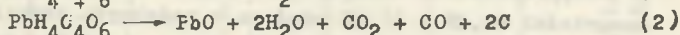
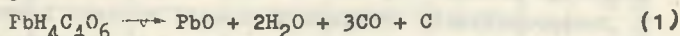
**Streszczenie.** Zbadano rozkład termiczny winianu ołowiawego w atmosferze azotu na derywatografie produkcji węgierskiej Paulik, Paulik, Erdey. Stwierdzono, że rozkład jest złożonym procesem endotermicznym, w którym stałym produktem rozkładu jest mieszanina  $PbO$ ,  $Pb$  i  $C$  o składzie zależnym od temperatury końcowej procesu rozkładu. Stwierdzono wpływ zawartości winianu w szczawianie ołowiawym na skład stałej pozostałości po rozkładzie oraz na obniżenie korozji łódek grafitowych, w których przebiegał rozkład. Optymalna zawartość winianu ołowiawego w  $PbC_2O_4$  - 10-20% wag.

Stałymi produktami rozkładu termicznego szczawianu ołowiawego są: metaliczny ołów i tlenek ołowiawy. W zależności od warunków przeprowadzania tego procesu (atmosfera, w jakiej przebiega rozkład; zawartość azotanów; materiał naczyń, w których przebiega rozkład) można otrzymać jako stały produkt: ołów, tlenek ołowiawy albo ich mieszaninę o różnym składzie procentowym.

Jeżeli rozkład termiczny szczawianu ołowiawego ma być wykorzystany do otrzymywania ołowiu, powinien być przeprowadzany w naczyniach grafitowych, w atmosferze gazu obojętnego ( $N_2$ ,  $CO_2$ ) [1]. W procesie tym zawsze występuje korozja naczyń grafitowych, gdyż podczas rozkładu termicznego tworzy się tlenek ołowiawy, który reaguje z materiałem naczynia w temperaturach rozkładu [1].

Z tego powodu zainteresowano się takimi związkami ołowiu, których rozkład termiczny prowadziłyby do tworzenia ołowiu, a jednocześnie zmniejszyłyby korozję naczyń grafitowych. Jednym ze związków ołowiu, który mógłby spełniać te wymagania jest winian ołowiawy, którego anion ma bardziej redukujący charakter od anionu szczawianowego.

Biorąc pod uwagę stałe produkty końcowe procesu rozkładu winianu ołowiawego (ołów, tlenek ołowiawy, węgiel) można zaproponować kilka sumarycznych równań tej reakcji:



W wyższych temperaturach rozkładu może zachodzić poza tym reakcja:  $PbO + C = Pb + CO$ , przy czym ilość węgla powstała w wyniku rozkładu winianu ołowianego jest wystarczająca, aby całkowicie zredukować powstały tlenek ołowianowy. Potwierdziły to badania wstępne rozkładu winianu, wykonane w tyglach porcelanowych bez dostępu powietrza.

Winian ołowianowy jest białym proszkiem krystalicznym, który można otrzymać przez strącenie na gorąco z roztworu azotanu ołowianego roztworem winianu amonowego [2]. Rozkład winianu ołowianego przeprowadzony w powietrzu jest, jak wskazują badania derywatograficzne [3], złożoną reakcją egzotermiczną, której towarzyszy ubytek masy 37%. Stałym produktem rozpadu jest tlenek ołowianowy.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W badaniach stosowano winian ołowianowy otrzymany przy użyciu odczynników cz.d.a. firmy POCh oraz azot o czystości 99,8% obj. dodatkowo oczyszczony od tlenu przez przepuszczenie przez płuczkę z 25% roztworem pirogalolu w 33% KOH.

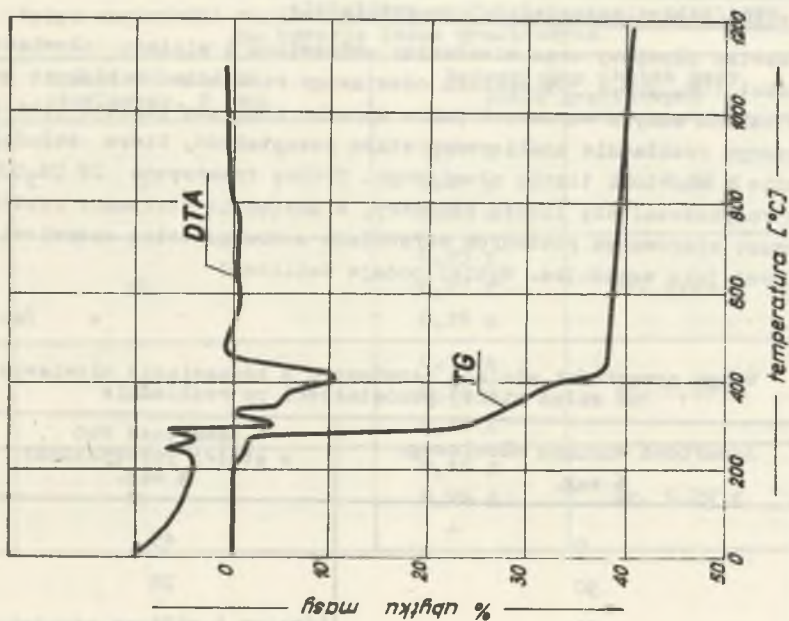
#### 1. Badanie derywatograficzne rozkładu winianu ołowianego w atmosferze azotu

Przeprowadzono rozkład derywatograficzny winianu ołowianego w tyglu korundowym w atmosferze azotu na derywatografie produkcji węgierskiej Paulik, Paulik, Erdy. Odważka 1000 mg; czułość wagi 1000 mg; czułość DTG-1/10, czułość DTA-1/10; szybkość ogrzewania wynosiła 6 deg/min i 10 deg/min. Przebieg rozkładu dla obu szybkości ogrzewania przedstawiono na rys. 1 i 2.

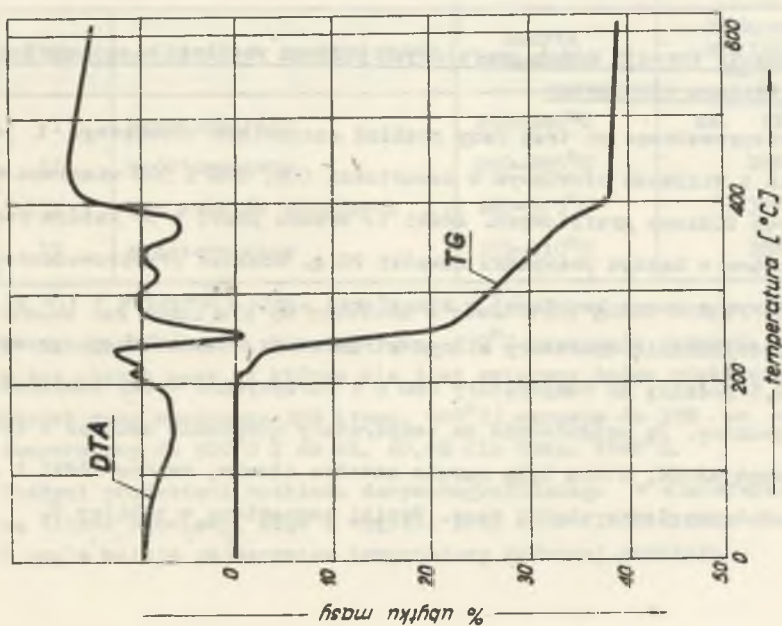
#### 2. Badanie rozkładu termicznego winianu ołowianego w naczyniu grafitowym

Odważono 42,5 g winianu ołowianego w łódce grafitowej o wymiarach 10,5 cm x 2,8 cm x 2,3 cm z przykrywką i umieszczono w rurze kwarcowej w piecu silitowym. Rurę przepłukiwano wstępnie silnym strumieniem azotu, a następnie zmniejszono jego przepływ do 5-10 l/h. Łódkę ogrzewano przez 1,5 godziny w temperaturze 800-820°C, a następnie wyłączano ogrzewanie i chłodzono piec do temperatury otoczenia. W łódce otrzymywano czarny proszek, który przy dostępie powietrza żarząc się przechodził w żółty tlenek ołowianowy. Jednocześnie cała łódka bardzo silnie się nagrzewała. Analiza końcowego produktu wykazała obecność tlenu ołowianego i węgla.

Przeprowadzenie rozkładu mieszanin winianu i szczawianu ołowianego o zawartości 62,4% i 37,6% winianu w podobnych warunkach dało również w stałej pozostałości mieszaninę "piroforycznego" (bardzo rozdrobnionego) ołowiu i grafitu, która przy dostępie powietrza żarzyła się, a ołów utleniał się do tlenu ołowianego.



Rys. 2. Derywatogram winianu ołowianego  
Szybkość ogrzewania 10 deg/min



Rys. 1. Derywatogram winianu ołowianego  
Szybkość ogrzewania 6 deg/min

### 3. Badanie wpływu zawartości winianu ołowiawego w szczawianie ołowiawym na skład stałej pozostałości po rozkładzie

Szczawian ołowiawy oraz mieszaniny szczawianu i winianu ołowiawego o zawartości 10%, 20% i 30% winianu ołowiawego rozkładano w łódkach grafitowych w takich samych warunkach jak w wypadku rozkładu winianu (pkt.2). Po zakończonym rozkładzie analizowano stałą pozostałość, która składała się wyłącznie z ołowiu i tlenku ołowiawego. Próbkę traktowano 2N  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , w którym rozpuszczał się tlenek ołowiawy, a następnie otrzymany roztwór miareczkowano mianowanym roztworem wersenianu sodowego wobec czerwieni pirogallolowej jako wskaźnika. Wyniki podaje tablica 1

Tablica 1

Wpływ zawartości winianu ołowiawego w szczawianie ołowiawym na skład stałej pozostałości po rozkładzie

Lp.	Zawartość winianu ołowiawego % wag.	Zawartość PbO w stałej pozostałości % wag.
1	0	45
2	10	28
3	20	21
4	30	21

### 4. Badanie korozji łódek grafitowych podczas rozkładu mieszanin szczawianu i winianu ołowiawego

Przeprowadzono po trzy razy rozkład szczawianu ołowiawego i jego mieszanin z winianem ołowiawym o zawartości 10%, 20% i 30% winianu w czterech różnych łódkach grafitowych. Łódki te ważono przed i po każdym rozkładzie. Stosowano w każdym przypadku naważki 20 g. Rozkład przeprowadzono w piecu silitowym w rurze kwarcowej w atmosferze azotu (przepływ 5 l/h po uprzednim przepłukaniu aparatury silnym strumieniem azotu). Próbkę ogrzewano przez ok. 2,5 godziny do temperatury 860°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 1,5 godziny. Po ochłodzeniu do temperatury otoczenia usuwano z łódek stałą pozostałość, którą była zawsze sztabka ołowiu, ważono łódki i znajdowano ich bezwzględne ubytki masy. Wyniki zestawiono w tablicy 2.

Tablica 2

Wpływ zawartości winianu ołowianego w szczawianie ołowianym  
na korozję łódek grafitowych

Lp.	Zawartość winianu ołowianego, % wag.	Bezwzględny ubytek masy łódek grafitowych	
1	0	0,57 g 0,41 g 0,48 g	śr. 0,49 g
2	10	0,25 g 0,27 g 0,26 g	śr. 0,26 g
3	20	0,17 g 0,26 g 0,17 g	śr. 0,20 g
4	30	0,19 g 0,20 g -	śr. 0,20 g

### 5. Omówienie wyników i wnioski

1.a. Rozkład termiczny winianu ołowianego w atmosferze azotu jest procesem złożonym, w którym można wyróżnić kilka etapów:

Etap	Charakter energetyczny	Zakres temperatur	Końcowy ubytek masy
I	egzotermiczny	210–240°C	ok. 2%
II	endotermiczny	240–285°C	26%
III	bez efektów cieplnych	285–375°C	32%
IV	endotermiczny	375–410°C	38%

Proces ten różni się od rozkładu w powietrzu, gdzie etapy I, II i IV są egzotermiczne. Powyżej temp. 410°C następuje jednostajny bardzo wolny ubytek masy, z którym nie jest związany żaden efekt cieplny.

b. Ubytek masy wynoszący 38% (temp. 600°C) wzrasta do 39% ze wzrostem temperatury do 900°C i do ok. 40,6% dla temp. 1040°C.

c. Stałymi produktami rozkładu derywatograficznego w atmosferze azotu są tlenek ołowianawy, ołów i węgiel; przy czym ilość tlenu ołowianego i węgla maleje ze wzrostem temperatury końcowej rozkładu.

2. Rozkład termiczny winianu ołowianego w łódkach grafitowych w atmosferze azotu w temperaturze  $810^{\circ}\text{C}$  daje mieszaninę ołowiu piroforycznego, tlenku ołowianego i węgla. Podobne produkty rozkładu otrzymuje się dla mieszanin szczawianu i winianu ołowianego o zawartości więcej niż 37,6% winianu.
3. Zastosowanie dodatków winianu od 10-30% pozwala na uzyskanie w wyniku rozkładu termicznego szczawianu ołowianego w temperaturze  $810^{\circ}\text{C}$  (atmosfera azotu), litej sztabki ołowiu oraz różne ilości tlenku ołowianego. Wzrost dodatku winianu ołowianego powoduje zmniejszenie zawartości tlenku ołowianego w końcowym produkcie. Przy zwiększeniu dodatku z 20% do 30% wpływ ten jest jednak mało widoczny.
4. Zastosowanie dodatków winianu od 10-20% pozwala na obniżenie korozji łódek grafitowych podczas otrzymywania w wyniku termicznego rozkładu szczawianu ołowianego w temperaturze  $860^{\circ}\text{C}$  (atmosfera azotu), sztabek ołowiu o zawartości 0,2% tlenku ołowianego na powierzchni metalu. Wzrost dodatku winianu ołowianego powoduje obniżenie bezwzględnych ubytków masy łódek grafitowych. Przy zwiększeniu dodatków winianu powyżej 20% wpływ ten nie jest widoczny.

## LITERATURA

- [1] Kowalczyk M., Smolik M.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej Seria: Chemia z. 65, 127-137, 1973.
- [2] Kubecova K., Frei V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 1969, 34 (4), 1141 - 54.
- [3] Frei V., Ederova J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 1969, 34 (4), 1304 - 8.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ТАРТРАТА СВИНЦА И ЕГО СМЕСИ  
С ОКСАЛАТОМ СВИНЦА

## Р е з ю м е

Проведено исследование термического разложения тартрата свинца в среде азота с помощью комплексного термогравиметрического анализа. Это сложный эндотермический процесс, в котором твердый продукт - смесь  $PbO$ ,  $Pb$  и  $C$ . Состав смеси зависит от конечной температуры процесса разложения. Определено влияние содержания тартрата в оксалате свинца на состав твердой смеси после разложения и на понижение коррозии графитовых сосудов, в которых происходило разложение. Оптимальное содержание тартрата в оксалате свинца 10-20%.

THERMAL DECOMPOSITION OF LEAD TARTRATE AND ITS MIXTURES  
WITH LEAD OXALATE

## S u m m a r y

The thermal decomposition of lead tartrate in  $N_2$  on the derivatograph of Paulik, Paulik, Erdey was investigated. It has been found that the decomposition is a complex endothermic process, the solid product of which is a mixture of  $PbO$ ,  $Pb$  and  $C$ .

The composition of this mixture depends upon the final temperature of this decomposition process. The effect of tartrate content in lead oxalate on the composition of the final solid mixture and on the decrease of corrosion of graphite vessels during the decomposition has been determined. The optimal content of lead tartrate in  $PbC_2O_4$  amounts to 10-20%.