

*Formation by
Thermolysis
of Sulfates*

3.1.1.7 Bildung durch Thermolyse von Sulfaten

Sulfate werden bei höheren Temperaturen zu Metalloxiden und Schwefeltrioxid zersetzt. Ein Teil des gebildeten SO_3 dissoziiert bei der Zersetzungstemperatur zu SO_2 und O_2 . Der Dissoziationsgrad hängt von der Gleichgewichtskonzentration des SO_3 bei der jeweiligen Zersetzungstemperatur und von der bereits vorhandenen Sauerstoffkonzentration bzw. dem Luftdruck über dem Sulfat ab. Weiterhin wird die SO_3 -Konzentration in den Zersetzungsgasen durch die katalytische Wirkung der gebildeten Metalloxide auf die reversible Reaktion $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ beeinflusst. In Tabelle 68 sind Beispiele der SO_3 -Bildung durch die Thermolyse von Sulfaten zusammengestellt.

Tabelle 68

Bildung von SO_3 durch Thermolyse von Sulfaten.

Zersetzungsreaktion bzw. Ausgangsstoffe und Produkte	Zersetzungs-temperatur in °C	Zersetzungs-geschwindigkeit bzw. experimentelle Bedingungen	Lit.
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$	446 bis 514	im Vakuum, thermogravimetrische Analyse	[1, 2]
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$	1100 bis 1500	im Gasstrom, Messung der Zersetzungsdrücke	[3]
$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{SO}_3$	900	im Luftstrom	[4]
$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{SO}_3$	1120 bis 1200	29.1 Mol-% in 15 min, 90 Mol-% in 2 h	[5]
$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{SO}_3$	1000 bzw. 1200	0.83 Mol-% in 1 h, im Wasserdampfstrom Bildung von H_2SO_4	[6, 7]
$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Kaolin (1:2) mit 3% NaCl}$	1000	99 Mol-% SO_3 in 24 h, im feuchten Luftstrom	[7]
$3 \text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons \text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4 + \text{SO}_3$	750	im N_2 - bzw. Luftstrom	[8, 9, 10]
$\text{ZnO} \cdot 2 \text{ZnSO}_4 \rightleftharpoons 3 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_3$	915	im N_2 -Strom	[8]
$\text{HgSO}_4 \rightleftharpoons \text{HgO} + \text{SO}_3$	750 (ab 650)	31.9×10^{-6} mol/min	[11]
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$	700 bis 900	im Vakuum bzw. Luftstrom	[12, 13]
$\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{In}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$	960 bis 1000 (ab 800)	in N_2	[14]
$\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + 2 \text{SO}_3$	200 bzw. 300	0.65 bzw. 8.0 Mol-% in 1 h, im Wasserdampfstrom Bildung von H_2SO_4	[6]
$\text{PbSO}_4 \rightleftharpoons \text{PbO} + \text{SO}_3$	900 bis 1100	im N_2 -Strom	[15]
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{basisches Sulfat}$	650	thermogravimetrische Analyse	[16]
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{TiO}_2 + 2 \text{SO}_3$	400 bis 700	2.80 bis 74.8 Mol-% in 1 h, im Wasserdampfstrom Bildung von H_2SO_4	[6]
$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2 \text{SO}_3$	450 bis 800	thermogravimetrische Analyse	[17]
$\text{Nb}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4 + \text{SO}_3$	539	in Luft	[18]
$\text{Nb}_2\text{O}_4\text{SO}_4 \rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{SO}_3$	655	in Luft	[18]
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_3$	735, 400 bis 700	13.32 bis 48.8 Mol-% in 1 h, im Wasserdampfstrom Bildung von H_2SO_4	[6, 19]
$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3, \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{SO}_3$	<950	in Luft	[20]
$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4, \text{SO}_3$	1000	$[\text{SO}_3] / [\text{SO}_3] + [\text{SO}_2] = 10\%$	[20]
$2 \text{FeSO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$	650 bis 750 (ab 550)	im Luft- und im N_2 -Strom	[21 bis 24]

Tabelle 68 (Fortsetzung)

Zersetzungsreaktion bzw. Ausgangsstoffe und Produkte	Zersetzungs-temperatur in °C	Zersetzungsgeschwindigkeit bzw. experimentelle Bedingungen	Lit.
$6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_{12}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{15} + 3\text{SO}_3$	475	im Luftstrom	[25]
$\text{Fe}_{12}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{15} \rightleftharpoons 6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 15\text{SO}_3$	>500	im Luftstrom	[25]
$\alpha\text{-CoSO}_4 \rightarrow \text{CoO}, \text{SO}_3$	<809	Messung der Zersetzungsdrücke	[26]
$\alpha\text{-CoSO}_4 \rightarrow \text{Co}_3\text{O}_4, \text{SO}_3$	>833	Messung der Zersetzungsdrücke	[26]
$\text{NiSO}_4 \rightleftharpoons \text{NiO} + \text{SO}_3$	600	1.55 Mol-% in 1 h, im Wasserdampfstrom Bildung von H ₂ SO ₄	[6]
$2\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_3$	819 bis 860	thermogravimetrische Analyse	[27]
$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{CuO} + \text{SO}_3$	897 bis 934	thermogravimetrische Analyse	[27]
$2\text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 + \text{SO}_3$	590	im Luftstrom	[28]
$\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons 2\text{CuO} + \text{SO}_3$	710	im Luftstrom	[28]

Literatur:

[1] C. Duval, C. Wadier, Y. Servigne (Anal. Chim. Acta **20** [1959] 263/7). — [2] I. D. Tykachinskii, G. V. Kataeva (Steklo i Keram. **15** Nr. 2 [1958] 4/5 nach C.A. **1958** 9539). — [3] R. Brückner (Glastech. Ber. **35** [1962] 93/105). — [4] V. V. Pechkovskii (Uch. Zap. Permsk. Gos. Univ. **13** Nr. 3 [1959] 93/8 nach C.A. **57** [1962] 7962). — [5] A. Kh. Bronnikov (Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khim. i Khim. Tekhnol. **4** [1961] 433/6 nach C.A. **56** [1962] 155).

[6] A. B. Suchkov, B. A. Borok, Z. I. Morozova (Zh. Prikl. Khim. **32** [1959] 1616/8; J. Appl. Chem. USSR **32** [1959] 1646/8). — [7] J. A. Hedvall, S. Nordengren, B. Liljegren (Acta Polytech. Chem. Met. Ser. **4** Nr. 7 [1955] 1/17). — [8] T. R. Ingraham, P. Marier (Can. Met. Quart. **6** [1967] 249/61). — [9] V. V. Pechkovskii (Zh. Neorgan. Khim. **2** [1957] 1467/70; Russ. J. Inorg. Chem. **2** Nr. 7 [1957] 27/33). — [10] K. Takagi, K. Konemura, M. Yamada (Kogyo Kagaku Zasshi **61** [1958] 959/62 nach C.A. **1961** 26811).

[11] E. V. Margulis, Yu. S. Remizov (Zh. Neorgan. Khim. **8** [1963] 2290/4; Russ. J. Inorg. Chem. **8** [1963] 1199/201). — [12] T. R. Ingraham, P. Marier (Trans. AIME **233** [1965] 363/7). — [13] I. I. Fedoritenko, A. I. Volkovskaya (Khim. Tekhnol. [Kiev] **1974** Nr. 4, S. 13/6 nach C.A. **82** [1975] Nr. 61219). — [14] N. A. Khvorostukhina, Yu. V. Rummyantsev, I. K. Skobeev (Tr. Vost. Sibirsk. Filiala Akad. Nauk SSR **1962** Nr. 41, S. 83/90 nach C.A. **58** [1963] 4143). — [15] V. D. Ponomarev, I. R. Polyvyannyi (Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR Ser. Gorn. Dela Met. Stroitel. i Stroimaterialov **1956** Nr. 9, S. 47/52 nach C.A. **1958** 13504/5).

[16] W. W. Wendlandt (J. Inorg. Nucl. Chem. **7** [1958] 51/4). — [17] L. N. Komissarova, V. E. Plyushchev, L. I. Yuranova (Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khim. i Khim. Tekhnol. **1** [1958] 37/42 nach C.A. **1958** 16964/5). — [18] Ya. G. Goroshchenko (Zh. Neorgan. Khim. **1** [1956] 903/8; Russ. J. Inorg. Chem. **1** Nr. 5 [1956] 22/9, 26; C.A. **1957** 3337). — [19] I. D. Muzyka, O. I. Shor (Zh. Obshch. Khim. **26** [1956] 1277/80 nach C.A. **51** [1957] 3261). — [20] V. V. Pechkovskii (Zh. Prikl. Khim. **28** [1955] 237/44; J. Appl. Chem. USSR **28** [1955] 217/22).

[21] M. E. Pozin, A. M. Ginstling (Zh. Prikl. Khim. **23** [1950] 1245/8; J. Appl. Chem. USSR **23** [1950] 1323/6). — [22] M. E. Pozin, A. M. Ginstling (Zh. Prikl. Khim. **23** [1950] 1149/56; J. Appl. Chem. USSR **23** [1950] 1227/34). — [23] M. E. Pozin, A. W. Ginstling (Zh. Prikl. Khim. **24** [1951] 134/41; J. Appl. Chem. USSR **24** [1951] 151/7). — [24] V. V. Pechkovskii (Zh. Prikl. Khim. **32** [1959] 2613/8; J. Appl. Chem. USSR **32** [1959] 2691/6). — [25] A. H. Kamel, Z. Sawires, H. Khalifa, S. A. Saleh, A. W. Abdallah (J. Appl. Chem. Biotechnol. **22** [1972] 591/8, 597).

[26] R. Dahl, H. Fedders (JUEL-1443 [1977] 1/72 nach C.A. **88** [1978] Nr. 42847). — [27] A. N. Ketov, V. V. Pechkovskii, B. N. Varskoi, N. P. Starkov (Zh. Prikl. Khim. **34** [1961] 517/21; J. Appl. Chem. USSR **34** [1961] 498/502). — [28] E. V. Margulis (Zh. Neorgan. Khim. **7** [1962] 1811/8; Russ. J. Inorg. Chem. **7** [1962] 935/9).

3.1.1.8 Bildung durch Thermolyse von weiteren Verbindungen

Beim Erhitzen von Disulfaten entstehen die entsprechenden Sulfate und Schwefeltrioxid. In Tabelle 69 sind dazu einige Angaben zusammengestellt.

Tabelle 69

Bildung von SO_3 durch Thermolyse von Disulfaten.

Reaktionsgleichung	Zersetzungs- temperatur in °C	experimentelle Bedingungen	Lit.
$\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$	60 bis 70	bei Atmosphärendruck	[1]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$	197 bis 800	thermogravimetrische Analyse	[2]
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$	440	thermogravimetrische Analyse	[3]
$\text{BaS}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 + \text{SO}_3$	160 bis 300	thermogravimetrische Analyse	[4]

Die thermische Zersetzung des Trisulfats $\text{K}(\text{NO}_2)_3\text{S}_3\text{O}_{10}$ unter SO_3 -Bildung erfolgt in der ersten Stufe bei 135 bis 315°C zu Kaliumdisulfat: $2\text{K}(\text{NO}_2)_3\text{S}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{SO}_3 + (\text{NO}_2)_2\text{S}_3\text{O}_{10}$. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ wird bei 440°C weiter zersetzt [3]. Die Abspaltung von SO_3 aus (^{15}N -markiertem) Kaliumnitrosohydroxylaminsulfat erfolgt beim trocknen Erhitzen: $\text{K}_2[\text{O}^{15}\text{N}(\text{O})\text{SO}_3] \rightarrow \text{K}_2[\text{O}^{15}\text{NNO}] + \text{SO}_3$ [5].

SO_3 und H_2S bilden sich quantitativ beim Zerfall von $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in ätherischer Lösung oberhalb -5°C [6]. SO_3 und SO_2F_2 entwickeln sich aus $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_2$ beim Erhitzen auf 500°C [7]. Bei der Zersetzung von $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ bei etwa $+10^\circ\text{C}$ entstehen unter Wärmeentwicklung SO_3 , C_2F_6 und $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ [8], s. auch [9]. $\text{KS}_2\text{O}_6\text{F}$ entwickelt bereits bei 100°C SO_3 und geht nach vierstündigem Erhitzen in Kaliumfluorosulfat über [10]. SO_3 und KF bilden sich bei der thermischen Zersetzung von Kaliumfluorosulfat. Beim Erhitzen von Calciumfluorosulfat im Vakuum auf 500°C bildet sich SO_3 in einer nahezu quantitativen, reversiblen Dissoziationsreaktion: $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{F})_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + 2\text{SO}_3$ [7]. Bei der thermischen Zersetzung von Quecksilberarylsulfonatdihydraten $\text{Hg}(\text{O}_3\text{SR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wird SO_3 abgespalten. In Tabelle 70 sind die Zersetzungsprodukte einer Reihe solcher Verbindungen wiedergegeben. Die Mengenangaben basieren auf der Bildung von 2 mol SO_3 aus 1 mol $\text{Hg}(\text{O}_3\text{SR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [11].

Tabelle 70

Bildung von SO_3 durch Zersetzung von Quecksilberarylsulfonaten $\text{Hg}(\text{O}_3\text{SR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Arylrest R	SO_3	Produkte (in %)			Zersetzungs- temperatur in °C
		R_2Hg	RSO_3H	RH	
C_6Cl_5	80	64	—	Spuren	130 bis 220
p- HC_6Cl_4	80	78	—	—	130 bis 220
m- HC_6Cl_4	60	44	—	—	130 bis 220
o- HC_6Cl_4	40	—	10	15	130 bis 250
C_6F_5	70	53	9	12	130 bis 220
p- HC_6F_4	60	17	17	17	130 bis 230

Literatur:

[1] V. I. Spitsyn, E. N. Zedelashvili (Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR **24** [1960] 157/62 nach C. A. **1960** 20435). — [2] C. Duval, C. Wadier, Y. Servigne (Anal. Chim. Acta **20** [1959] 20/5, 21/3). — [3] G. Pevergne, P. Legrand, J. Heubel (Bull. Soc. Chim. France **1972** 4106/10). — [4] B. Vandorpe (Rev. Chim. Minerale **4** [1967] 589/620, 617). — [5] K. Clusius, H. Schumacher (Helv. Chim. Acta **40** [1957] 1137/44, 1139, 1144).