

Thermogravimetrische Untersuchung der thermischen Zersetzung von Amidosulfonaten einwertiger Metalle

Stojan Budurov*, Genka Tzolova

Chemische Fakultät der Universität zu Sofia, James Bourchiestr. 1, BG 1126 Sofia, Bulgarien

Received 4 March 1997; received in revised form 20 May 1997; accepted 2 July 1997

Abstract

The thermal decomposition of molten CsSO_3NH_2 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, RbSO_3NH_2 , TISO_3NH_2 , NaSO_3NH_2 and KSO_3NH_2 was studied by means of thermogravimetry. A different behaviour of decomposition of the K and Na salts on the one hand, and the other salts on the other, was found. While the decomposition of CsSO_3NH_2 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, RbSO_3NH_2 and TISO_3NH_2 starts immediately on reaching the experimental temperature, the decomposition of the Na and K amidosulfonates starts after an incubation time. The activation energies of thermal decomposition of the salts studied were determined.

Die thermische Zersetzung geschmolzener CsSO_3NH_2 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, RbSO_3NH_2 , TISO_3NH_2 , NaSO_3NH_2 und KSO_3NH_2 wurde thermogravimetrisch untersucht. Es ergab sich ein wesentlicher Unterschied zwischen der Zersetzung der K- und Na Salze einerseits und der anderen Amidosulfonate andererseits. Während die Zersetzung der CsSO_3NH_2 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, RbSO_3NH_2 und TISO_3NH_2 sofort nach der Erreichung der Versuchstemperatur einsetzt, startet die Zersetzung der Na- und K-Amidosulfonate erst nach einer Inkubationszeit. Es wurden die Aktivierungsenergien der thermischen Zersetzung der untersuchten Salze ermittelt. © 1997 Elsevier Science B.V.

Keywords: Amidosulfonates; Decomposition; Thermogravimetry

1. Einleitung

Frühere und z.Zt. laufende Untersuchungen stellten die Anwesenheit struktureller Phasenumwandlungen in manchen Salzen der Amidosulfonsäure einwertiger Kationen fest. Im Cs-Amidosulfonat wurde eine Phasenumwandlung erster Ordnung und eine λ -Umwandlung beobachtet [1–5]. Im K-Salz wurde eine Umwandlung erster Ordnung und im Na-Salz eine Umwandlung schwach erster Ordnung festgestellt [6]. Um in folgenden Arbeiten experimentell strukturelle,

thermodynamische und kristallphysikalische Daten ermitteln zu können, wurde untersucht, wie schnell die thermische Zersetzung der wasserfrei kristallisierenden Amidosulfonate CsSO_3NH_2 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, RbSO_3NH_2 , TISO_3NH_2 , NaSO_3NH_2 und KSO_3NH_2 im geschmolzenen Zustand erfolgt.

2. Experimentelles

Die Amidosulfonate wurden aus den entsprechenden Carbonaten und Amidosulfonsäure in wäßriger Lösung hergestellt. Um Zersetzungsreaktionen der Amidosulfonate zu vermeiden, wurde dabei sorgfältig

*Corresponding author. Fax: 003592 9625438; e-mail: budurov@chem.uni-sofia.bg.

jede Erhitzung der Lösungen vermieden. Die Salze wurden aus der Lösung nach einem langsamen Verdunsten des Wassers bei Zimmertemperatur isoliert.

Die thermogravimetrische Untersuchung der Zersetzung obiger Amidosulfonate im Argonstrom erfolgte mit Hilfe der Thermowaage TGS2 (Perkin-Elmer). Die Proben wurden in Al-Pfännchen mit einer Heizrate von 160 K min^{-1} auf eine Temperatur von ca. 10 K oberhalb der Schmelztemperatur erhitzt, geschmolzen und dann schnell auf die Versuchstemperatur überführt. (Beim Na-Salz, dessen Schmelzen sich unterkühlen lassen, lagen einige der Versuchstemperaturen auch unterhalb des Schmelzpunktes, wobei aber die Proben flüssig blieben.) Es wurde die Massenänderung der Salzproben als Funktion der isothermen Auslagerungszeit t bei verschiedenen Temperaturen registriert.

3. Versuchsergebnisse

Bei kurzen Versuchszeiten zeigen alle TG-Kurven der Cs-, NH_4 -, Rb- und Tl-Amidosulfonate infolge der Zersetzung eine fast lineare Massenabnahme als Funktion der Zeit t (Figs. 1–3) ohne einen nennenswerten Zeitverzug. Wie ersichtlich, nimmt die Steigung der kinetischen Kurven mit der Temperatur zu. In den Zersetzungsgasen wurde mit Hilfe der Nesslerischen Reaktion NH_3 nachgewiesen. Innerhalb einer Stunde krümmen sich die Messkurven der Na-, K- und Cs-Verbindungen und neigen zu einer Sättigung. Die Zersetzung der Amidosulfonate von Cs, NH_4 , Rb und Tl setzt sofort ein. Dagegen

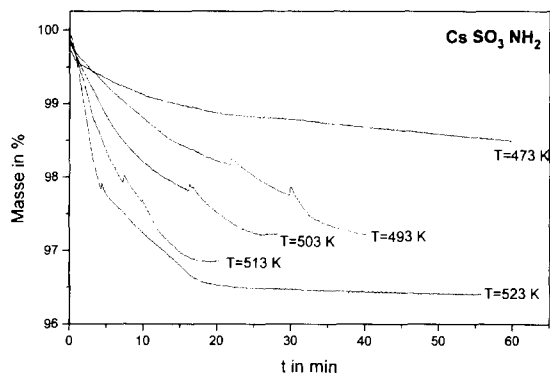


Fig. 1. Massenänderung einer CsSO_3NH_2 -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 473, 493, 503, 513 und 523 K.

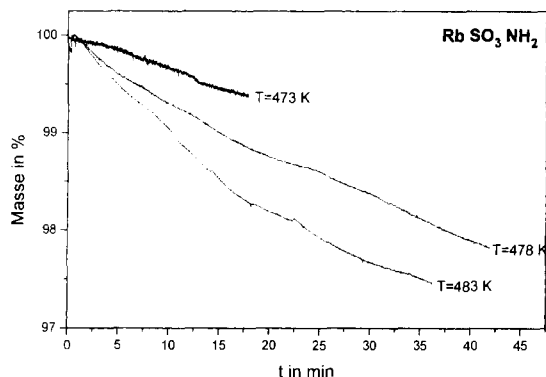


Fig. 2. Massenänderung einer RbSO_3NH_2 -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 473, 478 und 483 K.

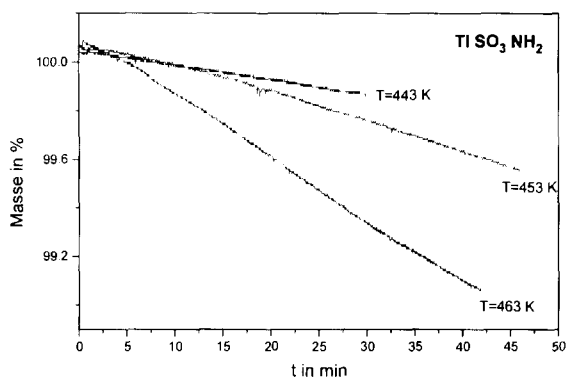


Fig. 3. Massenänderung einer TlSO_3NH_2 -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 443, 453 und 463 K.

beginnt die Zersetzung von KSO_3NH_2 (Fig. 4) und NaSO_3NH_4 (Fig. 5) erst nach einer Inkubationsperiode t_0 . Aus den Steigungen der linearen Kurventeile ermittelten wir mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die (wie für eine monomolekulare Reaktion berechneten) Geschwindigkeitskonstanten als Funktion der Temperatur. Es zeigte sich, daß der Verlauf der kinetischen Kurven relativ gut durch eine Reaktion erster Ordnung ausgedrückt werden kann. Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstante wurden die Aktivierungsenergien E_a der thermischen Zersetzung der untersuchten Amidosulfonate mit Hilfe der Arrheniusschen Gleichung berechnet (Table 1).

Fig. 6 zeigt als Beispiel die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des K-Salzes in Arrheniusschen Koordinaten. Aus der in diesen Koordinaten aufgezeichneten Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit $\ln(t_0)$, $1000/T$ (Fig. 7) wurden für die

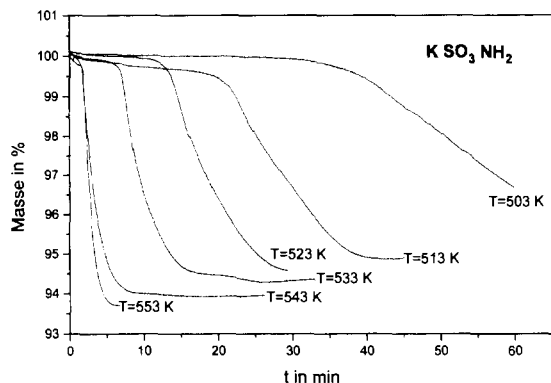


Fig. 4. Massenänderung einer KSO_3NH_2 -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 503, 513, 523, 533, 543 und 553 K.

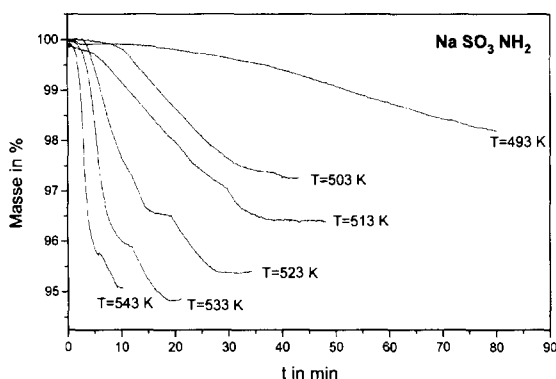


Fig. 5. Massenänderung einer NaSO_3NH_2 -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 493, 503, 513, 523, 533 und 543 K.

Table 1
Aktivierungsenergien der Zersetzung und Schmelztemperaturen der untersuchten Amidosulfonate

Amidosulfonat	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	Schmelztemperatur/ K
CsSO_3NH_2	102.1 ± 10.6	450.0
RbSO_3NH_2	211.6 ± 7.2	459.2
TlSO_3NH_2	262.8 ± 1.0	417.7
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	73.5 ± 8.7	403.7
KSO_3NH_2	160.6 ± 12.8	490.7
NaSO_3NH_2	170.8 ± 26.0	541.5

Aktivierungsenergien der Zersetzungsreaktion folgende Werte ermittelt: $E_{a(\text{KSO}_3\text{NH}_2)} = 139.0 \pm 8.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $E_{a(\text{NaSO}_3\text{NH}_2)} = 102.6 \pm 18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für das Kaliumsalz fällt dieser Wert innerhalb

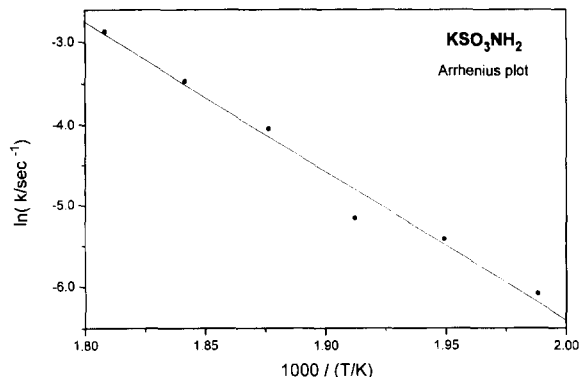


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Kalium-Amidosulfonats in Arrheniuschen Koordinaten.

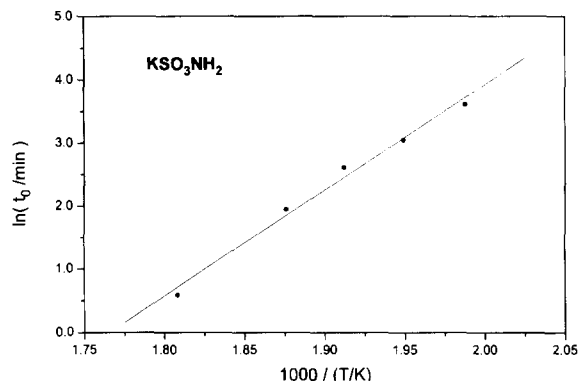


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit der Zersetzung des Kalium-Amidosulfonats t_0 in Arrheniuschen Koordinaten.

der Unsicherheitsgrenzen mit der aus der Arrheniuschen Geraden für die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung erhaltenen Aktivierungsenergie, $E_a = 151.57 \pm 10.89 \text{ kJ mol}^{-1}$, zusammen. Die Aktivierungsenergie der Inkubationszeit beim NaSO_3NH_2 , $170.8 \pm 26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, ist um ca. 70% größer als der aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelte Wert (Table 1).

In Table 1 sind auch die mit Hilfe einer DSC (Perkin-Elmer DSC 2C), eines Polarisationsmikroskops und einer Heiz-Kühlkammer der Firma Linkham ermittelten Schmelztemperaturen der Salze angegeben. Interessant ist der Befund, daß gerade das K- und das Na-Amidosulfonat, die den höchsten Schmelzpunkt haben, eine Zersetzung mit einer Inkubationsperiode aufweisen.

Die mit der Thermowaage bei tieferen Temperaturen festgestellten Gewichtsabnahmen der kristallinen Amidosulfonate von 0.06–0.3 Gew.% sind offensichtlich nicht auf eine Zersetzung der Salze, sondern auf eine Verdampfung oder Desorption von Wasser zurückzuführen.

Im Heiz–Kühlmikroskop beginnen die Schmelzen der Amidosulfonate etwas oberhalb ihrer Schmelzpunkte infolge der Zersetzung zu schäumen. Allerdings erscheinen auf dem Pulver–Röntgendiffraktogramm einer KSO_3NH_2 -Probe, welche 90 min im geschmolzenen Zustand bei 510 K gehalten wurde, nur schwache Reflexe der Zersetzungsprodukte.

Um die während der Inkubationszeit in den Schmelzen der K- und Na-Amidosulfonaten verlaufenden Prozesse zu verfolgen benutzten wir eine elektrochemische Zelle zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Die vorher auf Versuchstemperatur getemperten Platinelektroden wurden in die Salzschnmelzen eingeführt. Leider aber waren Messungen auf diesem Wege unmöglich, da das schwarze Platin auf den Elektroden stark katalytisch auf die Zersetzung wirkte und zu einem Aufschäumen der Schmelze führte.

Auch die Versuche, eine Änderung der Oberflächenspannung der Salzschnmelzen während der Inkubationszeit festzustellen gingen fehl. Als Meßmethode diente die Kapillardruckmethode, wobei getemperte Argonbläschen durchgeblasen wurden. Der Ar-Strom beschleunigte jedoch die Zersetzung, wobei sich um die Bläschen eine Salzkruste bildete.

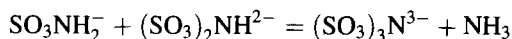
4. Diskussion der Ergebnisse

Während die Instabilität der Amidosulfonate in wäßriger Lösung bei hohen Temperaturen [7], die thermische Zersetzung der Amidosulfonsäure [8] und des $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ bei hohen Temperaturen gut bekannt sind [9], fehlt es an Information wie die Zersetzung der untersuchten Salze bei höheren Temperaturen und in Abwesenheit von Wasser verläuft.

Tortz der Erwartung, daß die in der Literatur beschriebene Reaktionen



oder



bimolekular verlaufen müssen, wurde wie schon oben erörtert, die beste Anpassung der kinetischen Daten in den Koordinaten einer Reaktion erster Ordnung erreicht. Offensichtlich ist das nur eine empirische Beschreibung des Zersetzungsprozesses, der wahrscheinlich komplizierter abläuft.

Die Zersetzungskurven der K- und Na-Amidosulfonate mit einem Zeitverzug t_0 haben eine Analogie in der Kristallisation aus einer festen oder glasartigen Phase, bei welcher die nichtstationäre Keimbildung eine Rolle spielt. Im Sinne dieser Theorie ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zersetzung die Zustellung von Substanz durch viskoses Fließen zu den entstehenden NH_3 -Bläschen, welche als Keime wirken. Folglich muß die Aktivierungsenergie der Inkubationszeit der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens in der Schmelze gleich sein. Allerdings bleibt es unklar, warum die Zersetzungsreaktion nur bei den K- und Na-Amidosulfonaten und nicht bei den anderen untersuchten Salzen nach einer Inkubationsperiode einsetzt. Bei der Kristallisation von Gläsern ist sehr oft die Aktivierungsenergie des Zeitverzugs der Aktivierungsenergie der "Geschwindigkeitskonstante" gleich; das ist aber nicht bei allen Gläsern der Fall. Ähnliche Effekte existieren auch bei Ausscheidungsreaktionen aus der festen Phase.

Da die Zersetzung in der Schmelze verläuft, sind die beobachteten Unterschiede zwischen Na- und KSO_3NH_2 einerseits und den Rb-, Cs-, Tl- und $\text{NH}_4\text{SO}_4\text{NH}_2$ andererseits nicht auf strukturelle Unterschiede zurückzuführen.

Die Identifizierung der Zersetzungsprodukte der untersuchten Amidosulfonate erfolgte mittels Infrarotspektroskopie. Die Salze wurden in einem Laborofen an Luft im Laufe von 4.5 h bei konstanter Temperatur getempert. Die Versuchstemperaturen betragen für das Na-Salz 563 K, für das Cs-Salz 525 K, für das Rb-Salz 493 K, für das Tl-Salz 473 K und für das K-Salz 563 K. Das Probengewicht wurde periodisch nach bestimmten Zeiten kontrolliert. Die auf diese Weise erzielten Ergebnisse stimmten gut mit den im Argonstrom erhaltenen thermogravimetrischen Versuchsdaten überein. Nach sehr langen Zeiten wurde manchmal wie in Argon, so auch in Luft eine kleine Gewichtszunahme

beobachtet, welche wahrscheinlich einer Oxidation mancher Zersetzungsprodukte in Luft oder im technisch reinen Argon zugeschrieben werden könnte.

Die Infrarotspektren der in Nujol suspendierten Proben wurden mit Hilfe eines Spektord-71 IR-Spektrometers der Firma Carl Zeiss-Jena aufgenommen und mit denjenigen der reinen Amidosulfonate verglichen, wobei folgendes beobachtet wurde:

1. Die S-N-Valenzschwingungen ν_{S-N} mit einer Wellenzahl von 800 cm^{-1} werden zu höheren Frequenzen verschoben, welche im Bereich von 840 bis 860 cm^{-1} variieren.
2. In allen Zersetzungsproben fehlen die für die NH_2 -Gruppe charakteristischen Pendel deformationsfrequenzen ρ_{NH_2} im Wellenzahlbereich von 910 – 940 cm^{-1} ; hingegen erscheinen sie in sehr gut ausgebildeter Form in den Spektren der untersuchten reinen Amidosulfonate.
3. In den Spektren der Zersetzungsprodukte fehlt die für die Amidosulfonate charakteristische Frequenz $\delta_{\text{S-NH}}$ von 1540 cm^{-1} .
4. Die Intensität des Absorptionsbandes für die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der NH_2 -Gruppe bei 3210 – 3300 cm^{-1} , ist in den Spektren der Zersetzungsprodukte viel kleiner als in den reinen Amidosulfonaten.
5. Wie in den Ausgangsproben, so erscheinen auch in den Zersetzungsprodukten für die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der SO_3 -Gruppe charakteristischen Absorptionsbänder 1100 – 1200 cm^{-1} und die symmetrischen Deformationsschwingungen bei 1040 cm^{-1} .

Proben der Zersetzungsprodukte wurden in Wasser aufgelöst und mit Hilfe einer $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung auf die Anwesenheit von SO_4^{2-} -Ionen untersucht. Dabei fielen kleine Mengen eines weißen Niederschlags aus, welcher röntgenographisch als BaSO_4 identifiziert wurde. Allerdings waren die gebildeten Sulfatmengen so gering, daß ihre Frequenzen in den IR-Spektren nicht erscheinen.

Die Infrarotspektren zeigen eindeutig, daß die thermische Zersetzung der Amidosulfonate einwertiger Metalle hauptsächlich zu Imidosulfonaten $\text{Me}_2[\text{NH}(\text{SO}_3)_2]$ und nicht zu Nitridotrissulfaten $\text{Me}_3[\text{N}(\text{SO}_3)_3]$ führt. Das Nichterreichen der Stöchiometrie entsprechenden Gewichtsabnahmen in unseren TG-Versuchen ist nur auf die relativ kurzen Versuchszeiten zurückzuführen, bei welchen die Reaktion nicht zu Ende kommt.

Acknowledgements

S. Budurov möchte an dieser Stelle seinen Dank der Alexander von Humboldt-Stiftung (Bonn, Bad Godesberg) für ein Forschungsstipendium und für eine Gerätespende aussprechen, welche obige Untersuchungen ermöglichten. Unser Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. L. Bohatý und Herrn Prof. Dr. S. Haussühl (Universität zu Köln) für die Anregung zu diesen Untersuchungen und für fördernde Diskussionen und Herrn Dr. M. Arnaudov (Universität zu Sofia) für die Interpretation der IR-Spektren.

References

- [1] K.W. Rapp, Diplomarbeit, Inst. f. Kristallographie der Universität München, 1992.
- [2] E. Haussühl, Diplomarbeit, Inst. f. Kristallographie der Universität zu Köln, 1994.
- [3] M. Kresse, Diplomarbeit, Inst. f. Kristallographie der Universität zu Köln, 1996.
- [4] E. Haussühl and S. Haussühl, Zeitschr. f. Kristallogr., 210 (1995) 269.
- [5] G. Tzolova, E. Haussühl and S. Budurov, Crystal Research and Technology, 32 (1997) 87.
- [6] S. Budurov, L. Bohatý und G. Tzolova, eingereicht zur Veröffentlichung in Thermochim. Acta.
- [7] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Band 32, Teil 1, Springer Verlag, 1977, pp. 46–47, 93–99.
- [8] W. Wanék, Z. Chem. (Leipzig), 7 (1966) 423.
- [9] I. Thege and J. Konkoly, Thermochim. Acta, 60 (1983) 149.