

## Thermogravimetrische Untersuchung der thermischen Zersetzung von Amidosulfonaten einwertiger Metalle

Stojan Budurov<sup>\*</sup>, 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  $\text{CsSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{RbSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{TISO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NaSO}_3\text{NH}_2$  and  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$  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  $\text{CsSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{RbSO}_3\text{NH}_2$  and  $\text{TISO}_3\text{NH}_2$  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  $\text{CsSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{RbSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{TISO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NaSO}_3\text{NH}_2$  und  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$  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  $\text{CsSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{RbSO}_3\text{NH}_2$  und  $\text{TISO}_3\text{NH}_2$  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  $\lambda$ -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  $\text{CsSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{RbSO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{TISO}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NaSO}_3\text{NH}_2$  und  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$  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

<sup>\*</sup>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  $160 \text{ K min}^{-1}$  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-,  $\text{NH}_4$ -, 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  $\text{NH}_3$  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,  $\text{NH}_4$ , Rb und Tl setzt sofort ein. Dagegen

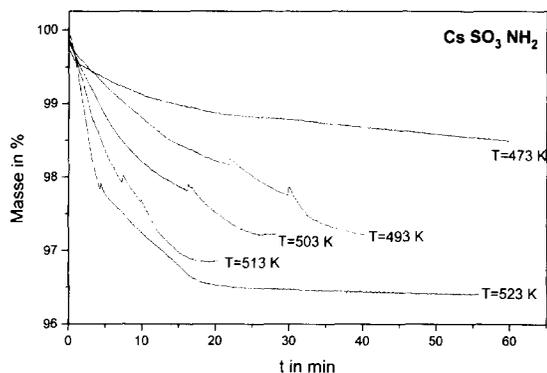


Fig. 1. Massenänderung einer  $\text{CsSO}_3\text{NH}_2$ -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 473, 493, 503, 513 und 523 K.

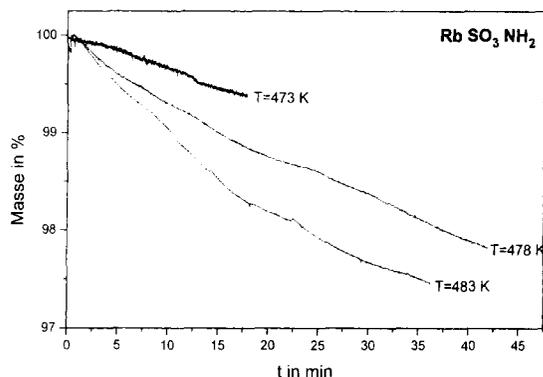


Fig. 2. Massenänderung einer  $\text{RbSO}_3\text{NH}_2$ -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 473, 478 und 483 K.

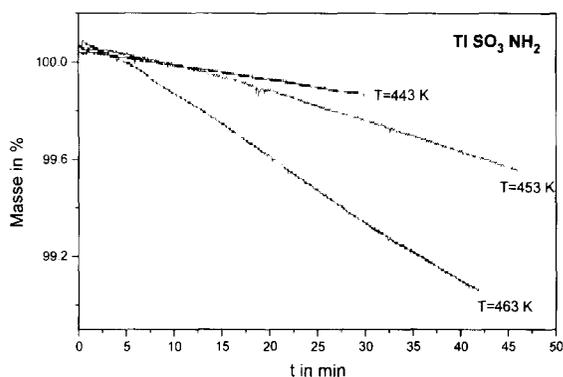


Fig. 3. Massenänderung einer  $\text{TlSO}_3\text{NH}_2$ -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 443, 453 und 463 K.

beginnt die Zersetzung von  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$  (Fig. 4) und  $\text{NaSO}_3\text{NH}_4$  (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

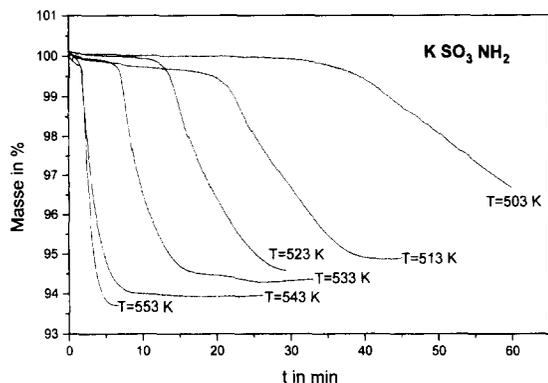


Fig. 4. Massenänderung einer  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$ -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 503, 513, 523, 533, 543 und 553 K.

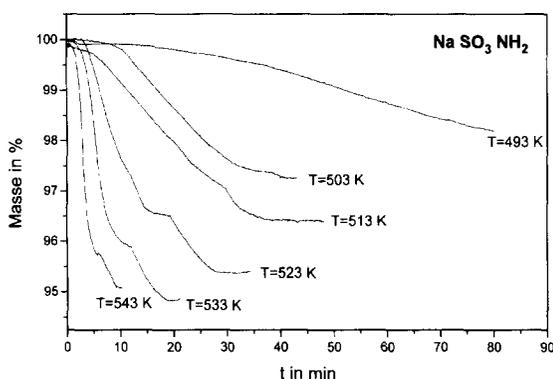


Fig. 5. Massenänderung einer  $\text{NaSO}_3\text{NH}_2$ -Probe als Funktion der Zeit bei Versuchstemperaturen von 493, 503, 513, 523, 533 und 543 K.

Table 1  
Aktivierungsenergien der Zersetzung und Schmelztemperaturen der untersuchten Amidosulfonate

Amidosulfonat	$E_a/\text{kJ mol}^{-1}$	Schmelztemperatur/ K
$\text{CsSO}_3\text{NH}_2$	$102.1 \pm 10.6$	450.0
$\text{RbSO}_3\text{NH}_2$	$211.6 \pm 7.2$	459.2
$\text{TlSO}_3\text{NH}_2$	$262.8 \pm 1.0$	417.7
$\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$	$73.5 \pm 8.7$	403.7
$\text{KSO}_3\text{NH}_2$	$160.6 \pm 12.8$	490.7
$\text{NaSO}_3\text{NH}_2$	$170.8 \pm 26.0$	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

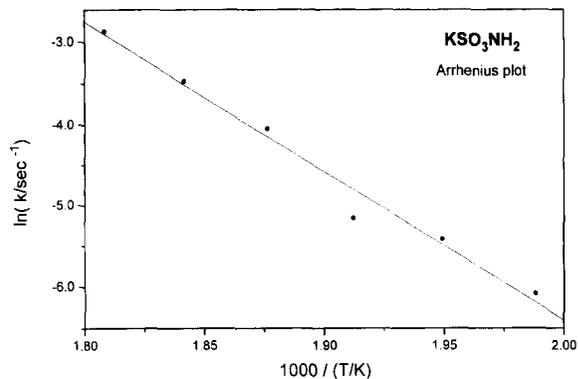


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Kalium-Amidosulfonats in Arrheniuschen Koordinaten.

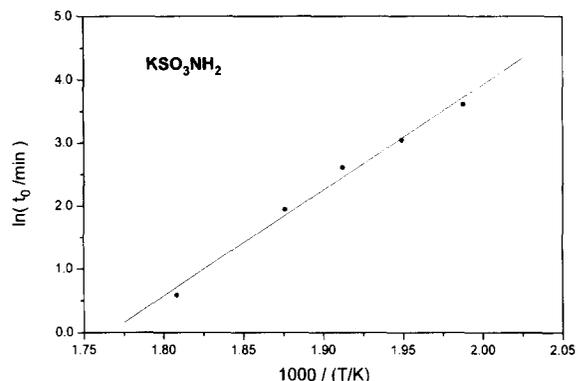


Fig. 7. Temperaturabhängigkeit der Inkubationszeit der Zersetzung des Kalium-Amidosulfonats  $t_0$  in Arrheniuschen Koordinaten.

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  $\text{NaSO}_3\text{NH}_2$ ,  $170.8 \pm 26.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 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  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$ -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.

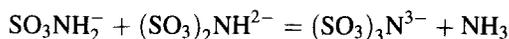
#### 4. Diskussion der Ergebnisse

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.

Trotz 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  $\text{NH}_3$ -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  $\text{KSO}_3\text{NH}_2$  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 Spekord-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  $\nu_{S-N}$  mit einer Wellenzahl von  $800\text{ cm}^{-1}$  werden zu höheren Frequenzen verschoben, welche im Bereich von  $840$  bis  $860\text{ cm}^{-1}$  variieren.
2. In allen Zersetzungsproben fehlen die für die  $\text{NH}_2$ -Gruppe charakteristischen Pendel deformationsfrequenzen  $\rho_{\text{NH}_2}$  im Wellenzahlbereich von  $910$ – $940\text{ cm}^{-1}$ ; 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  $1540\text{ cm}^{-1}$ .
4. Die Intensität des Absorptionsbandes für die symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei  $3210$ – $3300\text{ cm}^{-1}$ , 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  $\text{SO}_3$ -Gruppe charakteristischen Absorptionsbänder  $1100$ – $1200\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrischen Deformationsschwingungen bei  $1040\text{ cm}^{-1}$ .

Proben der Zersetzungsprodukte wurden in Wasser aufgelöst und mit Hilfe einer  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung auf die Anwesenheit von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen untersucht. Dabei fielen kleine Mengen eines weißen Niederschlags aus, welcher röntgenographisch als  $\text{BaSO}_4$  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.