

Über das Gleichgewicht Isocyansäure — Cyanursäure

Von

Alfred Schmidt

Aus der Chemischen Forschungsabteilung der Österreichischen
Stickstoffwerke AG, Linz/Donau

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Januar 1970)

Der Dampfdruck fester Cyanursäure im Bereich von 300 bis 400° C wurde gemessen und läßt sich durch die Gleichung

$$\log p = \frac{-6740}{T} + 12,5$$

darstellen. Das Gleichgewicht Isocyansäure—Cyanursäure wurde im gleichen Temperaturbereich gemessen und die Gleichgewichtskonstanten bestimmt.

The Equilibrium between Isocyanic and Cyanuric Acids

Über die Eigenschaften von Cyanursäure — *s*-Triazin-2,4,6-triol — ist bisher in der Literatur nur wenig bekannt. So fehlen vor allem Bestimmungen des Zerfallsgleichgewichtes mit Isocyansäure, obwohl diese Reaktion präparativ zur Herstellung von Isocyansäure schon lange verwendet wird.

Wir haben zunächst den Dampfdruck von Cyanursäure gemessen und hiezum eine dynamische Methode verwendet. Ein getrockneter Stickstoffstrom wurde durch eine Schichte körniger Cyanursäure geleitet und die Gewichtsabnahme der Cyanursäure nach dem Durchgang bestimmter Stickstoffmengen bestimmt. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von 295 bis 360° C. Die Ergebnisse der Messungen zeigt die Abb. 1. Wie ersichtlich, lassen sich die Messungen im $\log p$ vs. $1/T$ -Diagramm durch eine Gerade darstellen, die sich durch die Gleichung

$$\log p = \frac{-6740}{T} + 12,5$$

ausdrücken läßt.

Aus der Neigung der Geraden ergibt sich eine Verdampfungswärme von

$$\Delta H_v = -30,8 \text{ kcal/mol.}$$

In der Abb. 1 ist auch der Dampfdruck von Melamin¹ eingezeichnet. Man erkennt, daß die beiden Geraden parallel verlaufen. Die Verdampfungswärme von Melamin beträgt $29 \pm 1 \text{ kcal/mol}^2$, ist also der der Cyanursäure sehr ähnlich. Hieraus kann der Schluß gezogen werden, daß bei der Verdampfung von Cyanursäure noch keine wesentliche

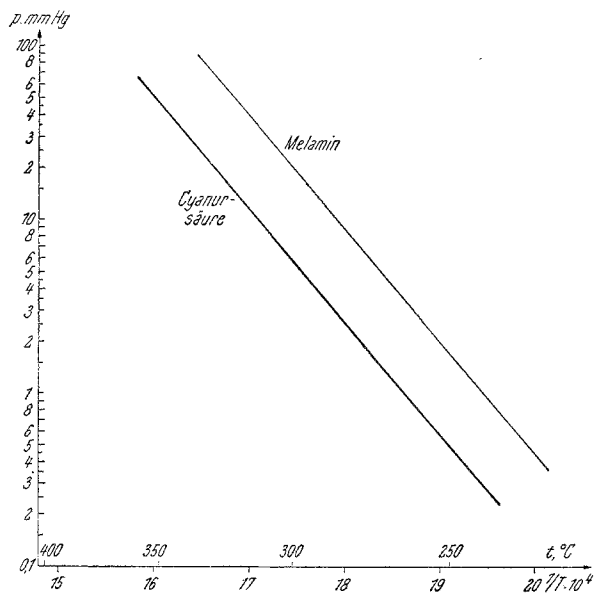
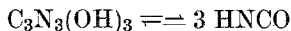


Abb. 1

Spaltung in Isocyanensäure eintritt. In diesem Falle müßte sich ja eine wesentliche größer Wärmetönung ergeben.

Zur Bestimmung des Zersetzungsgleichgewichtes



haben wir uns einer Dampfdichtemessung bedient. Die Apparatur zeigt Abb. 2.

Es handelt sich dabei um eine modifizierte *Victor Meyer*-Methode, bei der zwei Glasrohre an den Reaktionskolben angeschlossen wurden. Durch das

¹ R. C. Hirt, S. E. Steger und G. L. Simard, J. Polymer Sci. **43**, 319 (1960).

² P. Lemoult, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **121**, 351 (1895).

eine, gerade Rohr wurde die Probe eingeworfen, unmittelbar danach ein kleiner Glastropfen, der dieses Rohr beim Eingang in den Kolben abschloß. Das zweite Rohr ist spiralförmig um das gerade Rohr gewendelt und führt zur Gasbürette. Zweck dieser Anordnung ist es, länger dauernde Messungen ausführen zu können, ohne einen Teil der zu messenden Substanz durch Diffusion in den kalten Teil der Apparatur zu verlieren.

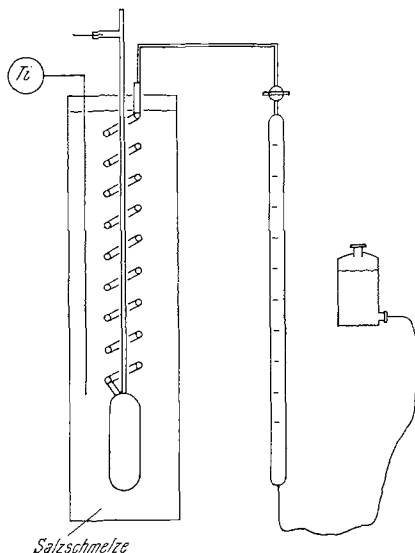


Abb. 2

Zur Messung selbst wurde eine gewogene Menge Cyanursäure in die Substanztasche eingebracht und in der Apparatur die gewünschte Temperatur eingestellt. Nach Erreichen des thermischen Gleichgewichtes wurde die Substanz in den Kolben eingeworfen, unmittelbar danach der Glastropfen. Die entstehende Gasmenge wurde an der Gasbürette in Abständen von jeweils einer Minute abgelesen.

Einige der erhaltenen Meßkurven zeigt die Abb. 3. Man erkennt, daß es auf diese Weise möglich ist, die Einstellung des Gleichgewichtes abzuwarten und erst nach eingetretener Volumskonstanz die Dampfdichte

$t, ^\circ\text{C}$	M	$K, (\text{at}^2)$
365	63,2	1,915
389	50,0	9,63
413	45,9	27,45
434	44,25	74,3

des Gleichgewichtsgemisches zu berechnen. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die vorstehende Tabelle (M = Molekulargewicht, K = Gleichgewichtskonstante).

Die Eintragung dieser Werte in ein $\log K$ vs. $1/T$ -Diagramm ergibt eine Gerade, Abb. 4, so daß die Genauigkeit der Werte relativ gut sein dürfte.

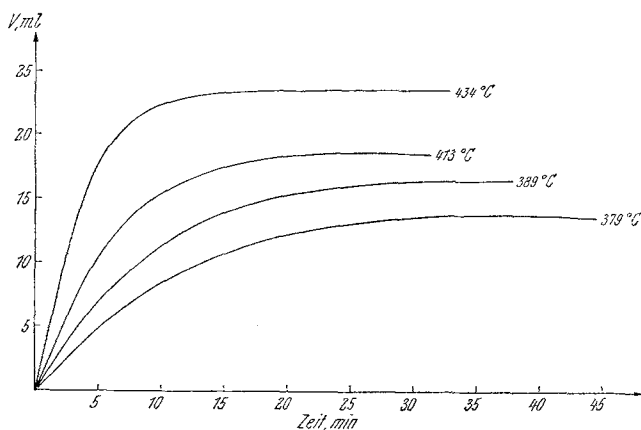


Abb. 3

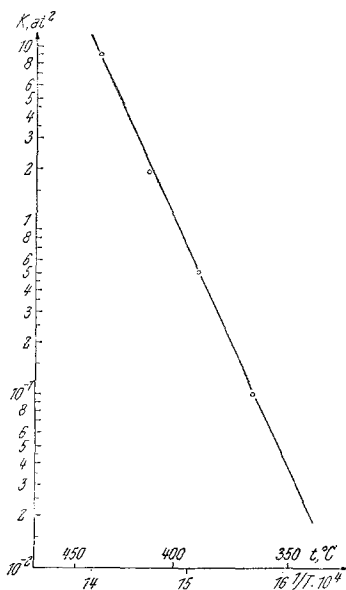
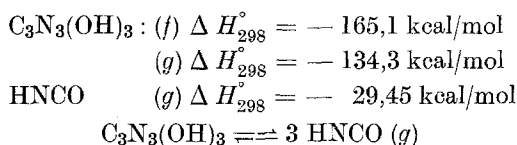


Abb. 4

Aus der Neigung der Geraden kann nach der *van't Hoff*schen Gleichung die Reaktionswärme berechnet werden. Sie beträgt

$$\Delta H_{700} = + 55,5 \text{ kcal/mol } \text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3.$$

Zur Kontrolle kann die Reaktionswärme bei 25° aus den bekannten Daten der Cyanursäure¹ und Isocyanensäure³ berechnet werden:



- a) feste Cyanursäure $\Delta H_{298} = +76,75 \text{ kcal/mol}$ Cyanursäure
 b) gasf. Cyanursäure $\Delta H_{298} = +45,95 \text{ kcal/mol}$ Cyanursäure.

Aus dem Vergleich dieser Werte mit dem oben errechneten kann geschlossen werden, daß die Cyanursäure auch bei höheren Temperaturen zunächst verdampft und dann in einer Gasphasenreaktion zu Isocyanensäure zerfällt.

³ A. Schmidt, Allgem. und prakt. Chem. **17**, 201 (1966).