

Instytut Chemii UMCS  
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej  
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Michalina DĄBKOWSKA, Stanisław ŻYTOMIRSKI

### Derywatograficzne badania termicznego rozkładu sulfamidu

Дериваторграфические исследования термического разложения сульфамида

Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of Sulphamide

Dwuamid kwasu siarkowego  $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NH}_2$ , powszechnie zwany sulfamidem, tworzy bezbarwne rombowe kryształy o temperaturze topnienia  $92,3^\circ\text{C}$  i gęstości  $1,611\text{ g/cm}^3$ , trwale na powietrzu.

Pierwsze badania termicznego zachowania się sulfamidu były przeprowadzone przez Traubego [14], który stwierdził, że ogrzewana substancja ulega spiekaniu w temp.  $75^\circ\text{C}$  i topnieniu w temp.  $81^\circ\text{C}$ ; ogrzewana powyżej temperatury topnienia traci amoniak, a po silniejszym ogrzaniu powyżej  $250^\circ\text{C}$  następuje całkowity rozkład z wydzieleniem par kwasu siarkowego. Z utratą amoniaku sulfamid przekształca się albo w imidodwusulfamid  $\text{NH}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ , albo przechodzi poprzez monosulfimid  $\text{HNSO}_2$  w trwałą postać trójsulfimidu  $(\text{HNSO}_2)_3$  [1].

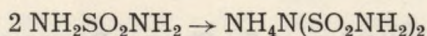
Wyniki oznaczeń temperatur topnienia sulfamidów przez różnych autorów na ogół wahają się w granicach  $91^\circ\text{—}93^\circ\text{C}$  [6, 9, 10, 12]; należy przypuszczać, że różnice wpływają głównie z niedostatecznego oczyszczenia badanych preparatów.

W r. 1905 Hantzsch i Steuer [5] zwrócili uwagę na fakt, że ogrzewany sulfamid przekształca się w amonową sól trójsulfimidu  $(\text{NSO})_3(\text{ONH}_4)_3$ , natomiast wolny trójsulfimid nie jest znany, badany w roztworze wodnym hydrolizuje z przerwaniem pierścienia i wytworzeniem imidodwusulfamidów i kwasu siarkowego.

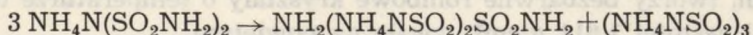
W uzupełnieniu do tych badań Heinze i Meuwesen [6, 13] stwierdzili, że przekształcenie izomeryczne sulfamidów w trójsulfimid amonowy zachodzi w temp.  $180\text{—}200^\circ\text{C}$ , przy tym reakcja jest słabo egzotermiczna, a powstała sól amonowa ulega rozkładowi powyżej  $210^\circ\text{C}$ .

Podobne wyniki na temat zachowania się ogrzewanego sulfamidu z wytworzeniem produktu typu pierścieniowego opublikowali Goehring, Hohenschutz i Ebert [4]; głównym celem badań tych autorów było przeanalizowanie konfiguracji nowej substancji  $S_3N_2O_5$ , która ulegając hydrolizie przekształcała się między innymi w sulfamid.

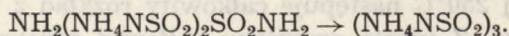
Ito [8, 9], opracowując metodę preparatyki sulfamid, zauważył, że wydajność sulfamidu obniża się w razie przekroczenia temp.  $130^\circ\text{C}$ . Celem wyjaśnienia tego zjawiska przebadł termiczne zmiany sulfamid, ale tylko w zakresie temp.  $100\text{--}210^\circ\text{C}$ . Powstałe podczas ogrzewania sulfamid produkty badał przy pomocy rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej oraz metodą analizy chemicznej soli srebrowych uzyskanych z tych substancji w roztworach wodnych z  $\text{AgNO}_3$ . W wyniku swoich badań doszedł do wniosku, że sulfamid nie zmienia się do temp.  $110^\circ$ , a ogrzewany powyżej  $120^\circ\text{C}$  ulega przekształceniom według następujących trzech reakcji:



Reakcja ta dominuje do temp.  $170^\circ\text{C}$ . Wytworzona sól amonowa imido-dwusulfamid ulega polimeryzacji głównie w zakresie temp.  $170\text{--}190^\circ\text{C}$ , z możliwością tworzenia dwóch substancji:



Długotrwałe ogrzewanie sulfamid do temperatury wyższej niż  $200^\circ\text{C}$  prowadzi do całkowitego przekształcenia w trójsulfimid amonu, czyli powstała podczas polimeryzacji sól amonowa sulfurylo-dwusulfamid ulega dalszej cyklizacji do soli amonowej trójsulfimidu:



W r. 1966 Cueilleron i Monteil [2] przeprowadzili badania rozkładu termicznego sulfamid przy użyciu termowagi ADAMEL typ TH 59, model 2, biorąc do doświadczeń próbki około 100-miligramowe sulfamid i badając jego rozkład do temp.  $300^\circ\text{C}$ . Produkty rozpadu były identyfikowane przez nich metodą chromatograficzną. W wyniku badań autorzy ci stwierdzili, że sulfamid jest termicznie trwały do  $140^\circ\text{C}$ , ogrzewany powyżej tej temperatury tworzy poprzez równoczesną izomeryzację i polimeryzację liczne związki rozkładu. Powolne podnoszenie temperatury sprzyja izomeryzacji sulfamid i prowadzi do tworzenia soli amonowej trójsulfimidu, która ulega rozkładowi ok.  $220^\circ\text{C}$ . Natomiast polimeryzacja jest najefektywniejsza w temp. około  $180^\circ\text{C}$ , a produktami jej są imidodwusulfamid amonowy  $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$  i sulfurylodwusulfamid amonowy  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NNH}_4\text{SO}_2\text{NNH}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  oraz amidy łańcuchowe wyżej spolimeryzowane o wzorze  $\text{H}(\text{HNSO}_2)_n\text{NH}_2$ , gdzie  $n$  jest większe niż 3. Powyżej temp.  $180^\circ\text{C}$  sulfamid przekształca się w sulfurylodwusulfamid

i amidy wyżej spolimeryzowane, które są stabilne do temp. 250°C. Cueilleron i Monteil w pracy swojej negują sugestię podaną przez Ito, że trójsulfimid jest końcowym produktem rozkładu termicznego sulfamidu, stwierdzając, że ok. 220°C obserwuje się zmniejszenie masy badanej substancji wskutek rozkładu soli amonowej trójsulfimidu. Według tych autorów, sulfamid przekształca się w końcu w temp. 280°C w siarczan amonowy.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie wyników naszych derywatograficznych badań rozkładu termicznego sulfamidu, które podjęliśmy wskutek nie rozstrzygniętej jeszcze definitywnie sprawy, przy tym zastosowanie metody derywatograficznej w przypadku sulfamidu nie ma jeszcze precedensu w dotychczasowej literaturze.

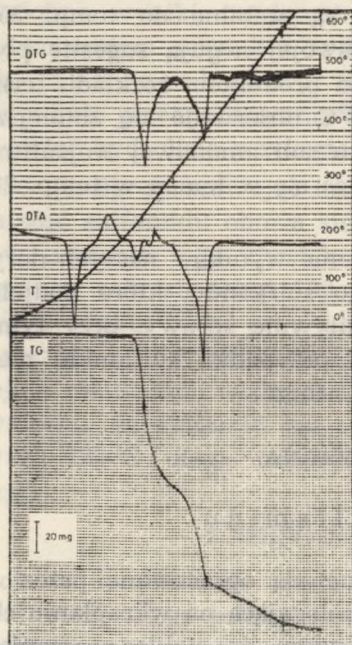
### CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

#### Preparatyka sulfamidu

Sulfamid  $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NH}_2$  uzyskano metodą opracowaną przez Hubickiego i Żytomirskiego [7], polegającą na wkraplaniu chloruku sulfurylu zmieszanego z eterem naftowym do ciekłego amoniaku azotanu amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$  w atmosferze  $\text{NH}_3$  w odpowiednio przygotowanym do tego zestawie szklanym. Wydzielony sulfamid ekstrahowano trójkrotnie bezwodnym octanem etylu i poddawano krystalizacji; uzyskany produkt jest bardzo czysty, topi się ostro w temp. 92,3°C.

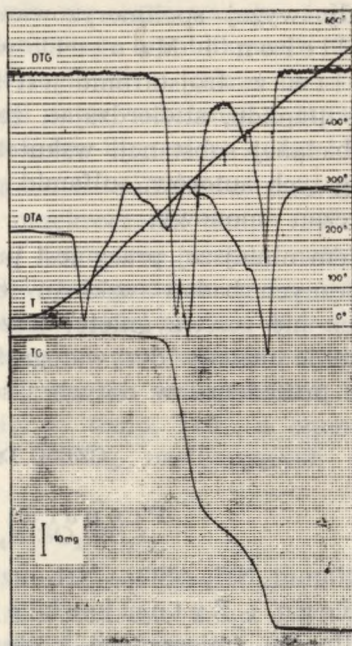
#### Aparatura i tok postępowania

Pomiary derywatograficzne wykonano przy użyciu derywatografu typ OD 102, system F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey. Próbkę sulfamidu utarte w moździerz porcelanowym ogrzewano w tygielkach platynowych od temp. 20° do 600°C. Do pomiarów brano różne masy próbek od 100 do 600 mg; pomiary przeprowadzano przy maksymalnych czułościach TG, zależnych od masy sulfamidu, przy czułościach DTG — 1 : 5 lub 1 : 3 oraz DTA — 1 : 5 lub 1 : 10, w piecu ogrzewanym z różnymi przyrostami temperatur 1,5°, 3° lub 12°C na minutę. Do analizy różnicowej stosowano jako substancję wzorcową  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Obie próbki w tygielkach platynowych przykrywano szklanką kwarcową przed umieszczeniem ich w piecu. Pomiary wykonywano w atmosferze powietrza przy włączonej pompie wodnej; zastosowanie gazu obojętnego ( $\text{N}_2$ ) nie wpływało na zmiany wyników. Dwa przykłady uzyskanych krzywych derywatograficznych ilustrują ryc. 1 i 2. Dane liczbowe o zmianach masy z kilku pomiarów rozkładu termicznego sulfamidu, zależne od szybkości ogrzewania próbki, zostały ujęte w tab. 1.



Ryc. 1. Derywatogram nr 108 sulfamidu ogrzewanego od 20° do 600°C z szybkością 3°C na minutę;

masa próbki — 188 mg;  
czułości: TG 200 mg, DTG 1:5, DTA 1:5



Ryc. 2. Derywatogram nr 109 sulfamidu ogrzewanego od 20° do 600°C z szybkością 12° na minutę;

masa próbki — 93 mg;  
czułości: TG 100 mg, DTG 1:5, DTA 1:5

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

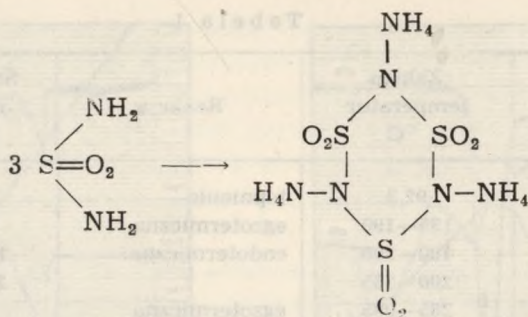
Uzyskane przez nas derywatogramy krystalicznego sulfamidu wykazują, że ogrzewany sulfamid topi się w temp.  $92 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , co jest bardzo wyraźnie zaznaczone głębokim pikiem na różnicowej krzywej termoanalitycznej DTA i utrzymaniem poziomu krzywej temperaturowej T.

Następnie z uzyskanych przez nas krzywych wyraźnie wynika, że we wszystkich przypadkach w zakresie temp. ok. 160—220°C zachodzi egzotermiczna przemiana fazowa badanego sulfamidu bez zmiany masy próbki. W związku z tym nasuwa się przypuszczenie, że wynika to ze znanej skłonności siarki do tworzenia z azotem pierścieni pseudoatomowych, wykazujących na ogół stosunkowo dużą trwałość. W pierścieniu takim należy się spodziewać wiązań polarnych o częściowo jonowym charakterze; siarka występuje w tym przypadku jako pierwiastek elektrododatni w stosunku do azotu i tlenu. Przyjęliśmy więc, zgodnie z pokrywającymi się

Tabela 1

Pomiar	Zakres temperatur °C	Reakcja	Strata masy %	Masa pozostała %
Nr 106 $m = 300$ mg $v = 1,5^\circ/\text{min.}$	92,3	topnienie		
	135—190	egzotermiczna	0	100,0
	190—200	endotermiczna	19,0	81,0
	200—265		26,2	54,6
	265—365	egzotermiczna i endotermiczna	32,7	21,9
	365—380 380—410		+ 5,2 27,1	27,1 0
Nr 107 $m = 250$ mg $v = 1,5^\circ/\text{min.}$	20—140			100,0
	140—185	egzotermiczna	0	100,0
	185—208	bez zmian	0	100,0
	208—270	endotermiczna	59,2	40,8
	270—325	egzotermiczna i endotermiczna	+10,8	51,6
	325—395		51,6	0
Nr 108 $m = 188$ mg $v = 3^\circ/\text{min.}$	20—145			100,0
	145—208	egzotermiczna	0	100,0
	208—270	2 × endoterm.	40,4	59,6
	270—295	egzotermiczna	6,4	53,2
	295—320	początek reakcji endotermicznej	6,4	46,8
	320—410 410—570	endotermiczna	29,8 17,0	17,0 0
Nr 109 $m = 93$ mg $v = 12^\circ/\text{min.}$	20—170		0	100,0
	170—224	egzotermiczna	0	100,0
	224—294	endotermiczna	25,8	74,2
	294—320	egzotermiczna	32,3	41,9
	320—355	endotermiczna	8,6	33,3
	355—395		10,8	22,5
	395—400 400—435		0 22,5	22,5 0

ze sobą danymi literaturowymi na temat polimeryzacji i cyklizacji sulfamidu do trójsulfimidu trójamonowego, przedstawionymi przez Heinze-go i Steuera, Ito oraz Cueillerona i Monteila, że w zakresie temp. 160—220°C następuje cyklizacja trzech drobin sulfamidu w trójsulfimid trójamonowy:



Uzyskane wyniki pomiarów w badanych przez nas warunkach w dużym stopniu uzależnione są od szybkości ogrzewania próbek. Przemiany fazowe przejścia sulfamidu w trójsulfimid amonowy przebiegają w zakresie temp. 135—190°C przy ogrzewaniu próbki z szybkością 1,5°C na minutę, w zakresie 145—202°C przy ogrzewaniu z szybkością 3°C na minutę, natomiast w zakresie temp. 170—224°C, jeżeli próbkę ogrzewano z przyrostem temperatury pieca 12°C na minutę.

W wyniku dalszego ogrzewania, prowadzącego do rozkładu trójsulfimidu amonowego, nie uzyskuje się w żadnym przypadku jakichś trwałych produktów przejściowych, raczej mieszaninę różnych związków, z tym że  $\text{NH}_3$  jest z nich najłatwiej lotny. Podczas pomiarów ze stosowaniem najwolniejszego w naszych warunkach ogrzewania (z przyrostem temp. 1,5°C na minutę), niektóre z produktów rozkładu ulegały utlenieniu w zakresie temp. 270—325°C i nawet w temperaturze wyższej; zaobserwowano zwiększenie się ich masy. Do wykazania rodzaju wytworzonych produktów metoda derywatograficzna oczywiście nie jest wystarczająca, ale pozwala ona w sposób nadzwyczaj prosty zasugerować ewentualnie i potwierdzić, jakim przekształceniom ulega badana substancja.

Dane Traubego o przekształceniu się sulfamidu w monosulfimid ewentualnie w trójsulfimid, których teoretyczny procent pozostałej masy wynosiłby 82,3%, mogłyby znaleźć potwierdzenie tylko w pomiarze nr 106 w zakresie temp. 190—200°C, w którym uzyskano 81% masy pozostałej, ale wytworzony produkt jest zdecydowanie nietrwały, na co wskazuje bardzo nieznaczne ugięcie na krzywej TG, ledwie uchwytnie na DTG. Nietrwałość trójsulfimidu potwierdzają prace Hantscha i Steuera oraz innych.

Wyniki badań Heinzeo i Meuwse na o egzotermiczności reakcji przekształcenia sulfamidu w trójsulfimid trójamonowy znajdują wyraźne potwierdzenie na krzywych derywatograficznych DTA, uzyskanych przez nas, gdyż we wszystkich przypadkach w zakresie temp. ok. 160—220°C występują duże wychylenia krzywych, świadczące o przemianach

nie fazowej badanego sulfamidu bez równoczesnej zmiany masy próbek (DTG i TG bez zmian). Pod tym względem zaznacza się zdecydowanie przewaga pomiarów derywatograficznych rozpadu termicznego badanego sulfamidu — swoją prostotą wykonania pomiaru i wyraźnym efektem dowodowym.

Badania Ito, który zastosował do badań produktów termicznego rozpadu do temp. 200°C rentgenowską analizę dyfrakcyjną i metodę analizy chemicznej soli srebrowych badanych związków, prowadzą do końcowego wyniku analogicznego z naszym. Jednakże analizą derywatograficzną w naszych warunkach pomiaru nie udaje się oczywiście wywnioskować o jakichś szczegółowszych przekształceniach pośrednich, o których wspomina Ito.

Wyniki badań Cueillerona i Monteila przy użyciu termowagi ADAMEL są zgodne z naszymi tylko w pierwszej swojej części — do temp. 220°C. Natomiast stwierdzenie tych autorów o przekształceniu się sulfamidu w temp. 280°C w siarczan amonowy w naszych badaniach derywatograficznych nie znalazło potwierdzenia. Wydaje się, że wniosek Cueillerona i Monteila wypowiedziany jest zbyt pochopnie; z krzywych derywatograficznych wyraźnie wynika, że podczas termicznego rozkładu sulfamidu powyżej 220°C nie uzyskuje się jakiejś jednorodnej substancji, ale mieszaninę produktów rozpadu, w dużym stopniu zależną od szybkości ogrzewania badanej próbki. Teoretyczny procent masy siarczanu amonu 45,83% jest nieco zbliżony w naszych pomiarach do znalezionych procentów masy pozostałej po ogrzewaniu sulfamidu do temp. 320°C (pomiar nr 109 — 41,9% ewentualnie nr 108 — 46,8%) lub do temp. 270°C (pomiar nr 107), kiedy to uzyskuje się procent pozostałej masy — 40,8%, ale przy dalszym szybkim ogrzewaniu procent ten jeszcze wzrasta do 51,6% w wyniku utlenienia nietrwałej substancji. W żadnym przypadku jednakże nie można przyjąć, że w danych warunkach powstaje siarczan amonowy. Dalszy rozkład „rzekomego siarczanu amonu” daje na derywogramach krzywe innego typu niż uzyskane krzywe dla właściwego siarczanu amonowego, badanego w analogicznych warunkach [3]. Jest bardzo prawdopodobne, że Monteuil i Cueilleron, przeprowadzając analizę chromatograficzną w roztworach wodnych produktów termicznego rozpadu sulfamidu, nie uniknęli samorzutnej przemiany hydrolytycznej danego produktu w siarczan amonowy. Do przebadania produktów pośrednich najlepiej byłoby zastosować analizę widmową w podczerwieni lub analizę rentgenograficzną.

#### PIŚMIENNICTWO

1. Audrieth L. F., Kleinberg J.: *Non-aqueous Solvents*, New York—London 1956, ss. 59—60.
2. Cueilleron J., Monteuil Y.: *Bull. Soc. Chem. France*, 1966, 892—897.

3. Dąbkowska M.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **26/27**, 1—7 (1971/1972).
4. Goehring M., Hohenschutz H., Ebert J.: Zeit. anorg. Chem., **276**, 47—56 (1954).
5. Hantzsch A., Steuer B. C.: Ber. **38**, 1022 (1905).
6. Heinze G., Meuwesen A.: Zeit. anorg. Chem. **275**, 49 (1954).
7. Hubicki W., Żytomirski S.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **23**, 49—55 (1968).
8. Ito Y.: Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku **56**, 356—364 (1961); [cyt.:] Chem. Abstr. **57**, 8188e (1962).
9. Ito Y.: Koguo Kagaku Zasshi **63**, 1198—1204 (1960); [cyt.:] Chem. Abstr. **56**, 9697a (1962).
10. Кирсанов А. В., Золотов Ю. М.: Журн. Общ. Х. **20**, 1637—1649 (1950).
11. Кирсанов А. В., Золотов Ю. М.: Журн. Общ. Х. **20**, 1650 (1950).
12. Mellor J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, London 1947, vol. 8, s. 661.
13. Meuwesen A.: Zeit. anorg. Chem. **275**, 49 (1954).
14. Traube W.: Ber. **25**, 2472—2475 (1892).

### РЕЗЮМЕ

Исследовали разложение сульдамида  $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NH}_2$  при помощи дериватографа типа OD 102, система F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey, наблюдая термические кривые DTA, TG, DTG.

В некоторых случаях результаты исследований термического разложения сульфамида совпадали с литературными данными, а иногда резко отличались

### SUMMARY

The thermal decomposition of sulphamide  $\text{NH}_2\text{—SO}_2\text{—NH}_2$  was examined by means of the derivatograph OD 102, system F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey, tracing the thermal curves DTA, TG and DTG.

In some cases, the experimental results were in agreement with the data from chemical literature, whereas in other instances they differed greatly.