

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

Michalina DĄBKOWSKA

Derywatograficzne badania termicznego rozkładu siarczanu amonu

Дериватографические исследования термического разложения сульфата
аммония

Derivatographic Investigations of the Thermal Decomposition of Ammonium Sulphate

Wzmianki dotyczące rozkładu termicznego siarczanu amonowego można znaleźć już w literaturze ubiegłego stulecia, jednakże wyniki uzyskane przez poszczególnych autorów nie pokrywają się ze sobą, co zresztą jest łatwe do wytłumaczenia nie tylko ze względu na różne sposoby prowadzenia badań i różne stopnie zanieczyszczenia badanej próbki siarczanu amonowego, ale także i ze względu na różne wielkości kryształów badanej substancji, wielkości pobranych próbek, szybkości ogrzewania, objętości i kształt naczynia użytego do badań itp.

Kryształy siarczanu amonu w wilgotnym powietrzu są higroskopijne, w suchym powietrzu pozostają nie zmienione; wolny H_2SO_4 wzmacza w dużym stopniu higroskopijność soli [3]. Z termicznego rozkładu siarczanu amonu badanego w r. 1837 przez Marchanda [8] wynika, że $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ topi się w temp. 140°C i zaczyna ulegać rozkładowi w temp. 280°C z wydzieleniem najpierw NH_3 i następnie H_2O i N_2 ; z kolei sublimują siarczyny amonowy oraz resztki siarczanu amonowego bez pozostawienia śladów substancji w naczyniu.

W r. 1895 Smith [12] stwierdził, że wielogodzinne ogrzewanie siarczanu amonowego już w temp. $200\text{--}250^\circ\text{C}$ prowadzi do utraty od 5,6 do 7,7% NH_3 . Według badań Langmuira [7], ogrzewany siarczan amonowy praktycznie nie ulega rozkładowi do temp. ok. 280°C .

Temperatura topnienia tej soli trudna jest do zaobserwowania ze

względem na brak ostrego punktu przemiany. Według Caspara [1], siarczan amonowy ogrzewany w otwartej rurze zaczyna rozplýwać się ok. temp. 310°C , temperatura topnienia siarczanu amonu wynosi $336\text{--}339^{\circ}\text{C}$; w temp. 355°C następuje całkowity rozkład soli na substancje lotne. W zamkniętej zaś rurze badacz ten zaobserwował rozplýwanie się $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w temp. ok. 360°C , a temperaturę topnienia określił w zakresie $417\text{--}423^{\circ}\text{C}$. Według Jäneckego [4], siarczan amonu pod ciśnieniem atmosferycznym topi się w temp. 357°C z równoczesnym wydzielaniem NH_3 .

Z kolei Kendall i Davidson [6] przeprowadzili termiczny rozkład siarczanu amonowego nadzwyczaj starannie oczyszczonego i wysuszonego, umieszczonego w zamkniętej rurze, stosując bardzo wolne podwyższanie temperatury (w pobliżu punktu topnienia przyrost temperatury wynosił mniej niż $0,2^{\circ}$ na minutę) i stwierdzili, że w takich warunkach siarczan amonowy „mięknie” ok. temp. 490° i topi się w temp. $513 \pm 2^{\circ}\text{C}$. We wnioskach swojej publikacji autorzy ci zaznaczają, że przytoczone przez Jäneckego punkty topnienia wodorosiarczanu (251°C) i siarczanu amonowego (350°C) są mylne, ponieważ dokładne badania tych temperatur wykazały odpowiednio $146 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ dla NH_4HSO_4 i $513 \pm 2^{\circ}\text{C}$ dla $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Kattwinkel [5] stwierdził, że całkowity rozkład siarczanu amonowego następuje w 355°C . Według Smitha [12] natomiast siarczan amonowy ogrzewany przez dłuższy czas w platynowej parownicy w zakresie temp. $300\text{--}320^{\circ}\text{C}$ i w końcowym etapie ogrzewany przez krótki okres w ciemnym żarze płomienia przekształca się całkowicie w czysty NH_4HSO_4 .

Badania dotyczące dysocjacji termicznej wodorosiarczanu amonowego, przedstawione w r. 1884 przez Schultzego, wykazały, że wodorosiarczan amonowy stopniowo ogrzewany w powietrzu traci wodę z równoczesnym wydzieleniem nieco SO_3 , dzięki czemu nie uzyskuje się czystego pirosiarczanu amonowego $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Ażeby temu zapobiec i uzyskać czysty pirosiarczan amonu, należy prowadzić dysocjację pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. $260\text{--}320^{\circ}\text{C}$ albo stosować zwykle ciśnienie, ale z przepływem SO_3 przez ogrzewaną próbkę [9]. Dalsze ogrzewanie produktu powoduje obfite ulatnianie się SO_2 obok śladów N_2 w temp. $300\text{--}350^{\circ}$; w zakresie temp. $360\text{--}400^{\circ}\text{C}$ ulatniają się resztki gazu; jeszcze w temp. 450°C wyczuwa się ulatnianie SO_2 , a pozostałość po długim i wolnym ogrzewaniu mogą stanowić siarczki amonowe [12].

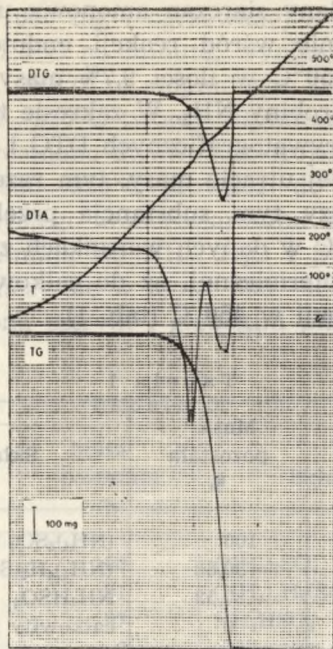
Schweitzer [10, 11] badał dysocjację termiczną wodorosiarczanu amonowego podczas silnego ogrzewania i stwierdził, że w reakcji rozkładu termicznego powstają $(\text{NH}_4)_2\text{H}_4(\text{SO}_4)_3$, a w niższych temperaturach $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$. Badania Johnsona i Chittendena [2] wykazały, że uzyskany przez Schweitzera dwuamono-czterowodoro-trójsiarczan

stanowi mieszaninę 1 mola pirosiarczanu amonowego i 2 moli wodorosiarczanu; według późniejszych badań czteroamono-dwuwodoro-trójsiarczan stanowi mieszaninę soli amonowych pirosiarczanu, siarczanu oraz wodorosiarczanu.

Celem tej pracy jest przedstawienie wyników badań rozkładu termicznego siarczanu amonowego przy użyciu derywatografu typu OD 102, system F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do pomiarów stosowano siarczan amonowy $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (cz.d.a. produkcji FOCh Gliwice), którego maksymalne zanieczyszczenia nie przekraczały 0,036%. Maksymalne procenty poszczególnych składników stanowiących zanieczyszczenia wynosiły: subst. nierozp. w wodzie 0,005%; subst. nietlote 0,02%, PO_4 0,001%, Cl 0,001%, CNS 0,005%, Pb 0,001%, Fe 0,0005%, As 0,0005% i NO_3 0,002%.



Ryc. 1. Derywatogram siarczanu amonowego ogrzewanego od 20° do 600°C z szybkością 1,5 na minutę;
masa próbki — 1000 mg,
czułości: TG — 1000 mg, DTG — 1 : 3, DTA — 1 : 5

Badane próbki siarczanu amonowego, utarte w moździerzu porcelanowym dla wyrównania wielkości ziaren, ogrzewano w tygielkach platynowych od temp. 20°C do 600°C z równomiernym przyrostem temperatury

1,5°, 3°C albo 12°C na minutę. Masy poszczególnych próbek wyjściowych były od 200 mg do 1000 mg. Pomiary przeprowadzono na derywatografie typu OD 102, w atmosferze powietrza, stosując czułości DTG — 1 : 3 lub 1 : 5, DTA — 1 : 5 lub 1 : 10 oraz maksymalne czułości TG, zależne od masy siarczanu amonowego pobranego do analizy. Oba tygle z badaną próbką i z Al_2O_3 jako substancją wzorcową przykrywano szklanką kwarcową przed wprowadzeniem do pieca; podczas pomiarów we wszystkich przypadkach była włączona pompa wodna do odprowadzania lotnych produktów rozkładu.

Dla przykładu podano na ryc. 1 jeden z otrzymanych derywatogramów siarczanu amonu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Gdy do pomiarów pobierano próbki siarczanu amonowego w stosunkowo małej ilości (100—200 mg) i stosowano szybkie ogrzewanie próby (12°C na minutę) — badany siarczan amonowy utrzymywał stałą masę do temp. 270°C, następnie wśród reakcji endotermicznej tracił masę w zakresie temp. 270—350°C w ilości 9,7% masy pierwotnej, co odpowiada ulotnieniu się $\frac{2}{3}$ drobin NH_3 . W zakresie temp. 350—362° obserwuje się na krzywych derywatograficznych DTG i DTA nieznaczne wcięcia, świadczące o następnej utracie masy, tym razem 3,13%, co odpowiada $\frac{1}{3}$ drobin NH_3 ; przy tym substancja przekształca się w czysty NH_4HSO_4 . Od temp. 362°C w danych warunkach zachodzi raptowny spadek masy w reakcji endotermicznej, aż do całkowitego rozkładu i ulotnienia się resztek substancji w 450°C (tab. 1).

Tabela 1

Zakres temperatur °C	Strata masy %	Masa pozostała %	Skład	Teoretyczny %
20—270	—	100	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	100
270—350	9,37	90,63	$(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SO}_4)_3$	91,65
350—362	3,13	87,53	NH_4HSO_4	87,11
362—450	87,53	0	całkowity rozkład	

Gdy próbkę siarczanu amonowego w stosunkowo niewielkiej ilości (do 400 mg) ogrzewa się o wiele wolniej (przyrost temp. pieca 1,5°C na minutę) — masa próbki nie zmienia się do temp. 250°C; w zakresie temp. 250—320°C próbka zmniejsza masę w reakcji endotermicznej o 11,25% pierwotnej masy, co stanowi w przybliżeniu całą drobinę NH_3 , i przekształca się w prawie czysty wodorosiarczan amonowy. Następnie w za-

kresie temp. 320—350°C obserwuje się kolejną reakcję endotermiczną ze zmniejszeniem się masy próbki o 7,7%, z przejściem w krótkotrwałą piro-siarczan amonowy, który ulega dalej całkowitemu rozkładowi, zakończonemu w temp. ok. 390°C (tab. 2).

Tabela 2

Zakres temperatur °C	Strata masy %	Masa pozostała %	Skład	Teoretyczny %
20—250	—	100	(NH ₄) ₂ SO ₄	100
250—320	11,25	88,75	prawie czysty NH ₄ HSO ₄	87,11
320—350	7,5	81,25	przeważa (NH ₄) ₂ S ₂ O ₇	80,29
350—390	81,25	0	całkowity rozkład	

Z derywatogramów, uzyskanych z badania zwiększonej ilości próbki siarczanu amonowego do 1000 mg i ogrzewanej z poprzednią szybkością przyrostu temperatury o 1,5°C na minutę, wynika, że substancja zachowuje stałą masę do temp. 250°C ze stopniowym ubytkiem energii cieplnej. W zakresie temp. 250—320°C tworzy się mieszanina produktów, odpowiadająca wzorowi czteroamono-dwuwodoro-trójsiarczanu. Dalsze ogrzewanie w zakresie temp. 330—350°C prowadzi do uzyskania w kolejnej reakcji endotermicznej czystego wodorosiarczanu amonowego, z którego od 350°C gwałtownie ulatniają się NH₃, H₂O i SO₃. Całkowity rozkład substancji praktycznie kończy się w temp. 390—400°C. Temp. 390°C jest bardzo wyraźnie zaznaczona ostrym i głębokim pikiem na krzywej DTG (tab. 3).

Tabela 3

Zakres temperatur °C	Strata masy %	Masa pozostała %	Skład	Teoretyczny %
20—250	—	100	(NH ₄) ₂ SO ₄	100
250—330	9	91	(NH ₄) ₄ H ₂ (SO ₄) ₃	91,6
330—350	4	87	NH ₄ HSO ₄	87,1
350—400	87	0	całkowity rozkład	

WNIOSKI

W wyniku badań derywatograficznych siarczanu amonowego, ogrzewanego w powietrzu przy stosowaniu pompy wodnej do odprowadzania ulatniających się produktów rozpadu, dochodzi się do następujących wniosków:

1. Z krzywych TG, DTG i DTA w badanych warunkach nie może być zaobserwowana temperatura topnienia siarczanu amonowego ze względu na równoczesny rozkład substancji.

2. Wniosek, wysnuty w oparciu o krzywe TG, DTG i DTA co do trwałości siarczanu amonowego ogrzewanego do temp. 270°C przy szybkim ogrzewaniu substancji, pokrywa się z wynikami badań Langmuira. Trzeba tylko uzupełnić go, że ogrzewanie próbki z mniejszą szybkością obniża zakres trwałości siarczanu amonowego, w danym przypadku do 250°C , a więc pod tym względem zbliżamy się do wyniku badań Smitha.

3. Wniosek o temperaturze topnienia siarczanu amonowego (140°C) wysnuty przez Marchanda nie znajduje potwierdzenia w badaniach derywatograficznych; na krzywych DTA nie obserwuje się w tym zakresie żadnego pików, tylko stopniowe obniżanie krzywej, co może wskazywać na zachodzące wewnętrzne przemiany przed rozkładem.

4. Wymienione przez innych autorów temperatury topnienia siarczanu amonowego powyżej 280°C odnoszą się nie do temperatury topnienia czystego siarczanu amonowego, ale topnienia mieszaniny powstałych składników, a to z kolei tłumaczy różne wartości temp. topnienia, cytowane przez poszczególnych autorów (Caspar, Jänecke i inni).

5. Stosunkowo bardzo wysoka temperatura topnienia ($513 \pm 2^{\circ}\text{C}$), wymieniona przez Kendalla i Davidsona, została przez nich wyznaczona w zamkniętej rurze, a więc w innych warunkach — pod pewnym ciśnieniem i w obecności lotnych produktów rozkładu, dlatego też wyniki tych autorów nie powinny być porównywane z wynikami innych. Warto jednak dodać, że dotychczasowe Kalendarze Chemiczne (Ans, Hodgman, Bańkowski i inni) podają w rubryce temperatury topnienia $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 513°C jako temperaturę rozkładu tej substancji; jednakże rozkład siarczanu amonowego następuje w temperaturze o wiele niższej.

6. Z przeprowadzonych badań derywatograficznych wynika, że rozkład termiczny siarczanu amonowego w badanych warunkach następuje nierównomiernie i prowadzi do utworzenia nie jednolitej substancji, lecz mieszaniny soli amonowych, być może nie rozłożonego jeszcze $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1 cz.) oraz NH_4HSO_4 (2 cz.), zwłaszcza wtedy, gdy zastosuje się bardzo szybkie ogrzewanie pieca albo użyje się próbki w dużej ilości. W następnym etapie ok. temp. 350°C w danych warunkach uzyskuje się niemal czysty wodorosiarczan amonowy, który jednakże dalej ogrzewany ulega szybko całkowitemu rozkładowi na składniki lotne, zakończonemu w temp. ok. 400°C .

7. Wolne ogrzewanie niedużych ilości siarczanu amonowego — rzecz zrozumiała — sprzyja powstawaniu czystego wodorosiarczanu w nieco niż-

szej temperaturze w zakresie 250—320°C; warunki takie sprzyjają dalej zaobserwowaniu także przekształcenia się wodorosiarczanu w pirosiarczan amonowy, co w poprzednich przypadkach było nieuchwytne. Rozkład jego następuje też w nieco niższej temperaturze.

Należy jednak zaznaczyć, że odczyt końcowych temperatur rozkładu substancji w badanych tygielkach nie może być dokładny z tego powodu, że termopara w końcowych etapach pomiaru nie wykazuje temperatury próbki, lecz wprost temperaturę otoczenia. Drugim mankamentem jest także brak przeprowadzonych pomiarów derywatograficznych rozkładu termicznego $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ogrzewanego z jeszcze mniejszymi szybkościami. Wyniki byłyby o wiele dokładniejsze; niestety, aparatura, którą przeprowadzono te badania, nie daje takich możliwości.

PIŚMIENNICTWO

1. Caspar C.: Ber. **53**, 821 (1920).
2. Friedheim C. [wyd.]: Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie, Heidelberg 1907, t. I/1.
3. Gmelin L.: Handbuch der anorganischen Chemie, Berlin 1936, Syst. nr 23, Lief. 2, ss. 264—266.
4. Jänecke R.: Zeit. angew. Chemie **33**, 279 (1920).
5. Kattwinkel R.: Ber. **55**, 874 (1922).
6. Kendall J., Davidson A. W.: Journ. Ind. Engin. Chem. **13**, 303—304 (1921).
7. Langmuir J.: J. Am. Chem. Soc. **42**, 282 (1920).
8. Marchand J.: Pogg. **42**, 556 (1837); [cyt.]: Gmelin [3] s. 657.
9. Schultze H.: Ber. **17**, 2708 (1884).
10. Schweitzer P.: Am. Chemist **7**, 42 (1876); [cyt.]: Gmelin-Kraut [2], s. 295.
11. Schweitzer P.: Chem. News **36**, 9 (1877).
12. Smith W.: J. Soc. Chem. Ind. **14**, 629—630 (1895).

РЕЗЮМЕ

Описан механизм термического разложения сульфата аммония на основе интерпретации дериватографических кривых TG, DTG и DTA, полученных при помощи дериватографа OD 102, система F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey. Продукты распада в большой степени зависят от скорости нагревания сульфата аммония.

SUMMARY

The mechanism of thermal decomposition of ammonium sulphate was discussed on the basis of interpretation of the derivatographic curves TG, DTG and DTA, obtained by means of the derivatograph OD 102, system F. Paulik—J. Paulik—L. Erdey. The products of decomposition depended to a great extent on the heating velocity of ammonium sulphate.

