

## Über den Effekt der Schwingungsmühle auf Thermische Zersetzung von Ammoniumhydrogenamidophosphat

Choichiro SHIMASAKI,\* Shigenobu OKAWA, und Ryuichi ISHIZAKA

Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Universität Toyama, Nakagawasonomachi, Takaoka-shi, Toyama 933  
(Eingangsdatum: 19. März 1984)

Das von einer Schwingungsmühle gemahlte Ammoniumhydrogenamidophosphat ( $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ ) hat es herausgestellt, daß nach einer Stunde Laufzeit die erste endotherme Spitze in DSC Kurven in zwei Teile geteilt wird. Die Absorption infolge NH und Zwitterions in IR Spektren wird vom Einfluß der Schwingungsmühle verändert. Das Ergebnis unterstützt eine Transformation von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  nach einer Zwischenphase, die durch die starke Wasserstoffbindung zwischen NH und POH gebildet worden hat.

Bei thermischer Zersetzungsreaktion vom Ammoniumsalz der Phosphorsäure bilden sich hohe Anteile von Ammoniak und Phosphorsäure. Demzufolge wurde das Ammoniumsalz der Phosphorsäure als flammensicherer und feuerbeständiger Agent für Zellulosematerialien gebraucht. Einige Forschungen<sup>1)</sup> wurden über die thermischen Zersetzung der obigen Verbindung ausgeführt, aber der Mechanismus der Zersetzungsreaktion ist noch nicht vollständig erforscht.

In der früheren Abhandlung<sup>2)</sup> wurde die thermische Zersetzungsreaktion mit DTA, DSC, und TG erforscht. In der jetzigen Abhandlung wird der Effekt der Mechanochemie auf die thermische Zersetzungsreaktion untersucht und die Veränderung der physikochemischen Eigenschaften von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  diskutiert.

### Durchführung der Experimente

**Materialien.**  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  wurde nach der Methode zusammengesetzt,<sup>3)</sup> die in der früheren Abhandlung beschrieben ist. Das Produkt wurde unter 3333 Pa bei Raumtemperatur für zwei Tage getrocknet und mit Daten von IR Spektren<sup>4)</sup> und Röntgenbeugungsbildern identifiziert.<sup>5)</sup>

Gef.: P, 29,96; N(gesamt), 24,25; N- $\text{NH}_4$ , 12,16%. Ber. für  $\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ : P, 29,16; N(gesamt), 24,56; N- $\text{NH}_4$ , 12,28%.

**Apparate und Verfahren.** Der Ammoniakgehalt wurde mit Lösung der Schwefelsäure nach der Kjeldahl Methode bestimmt. Der Phosphorgehalt wurde mittels Ionenaustauschchromatographie<sup>6)</sup> analysiert und mittels Papierchromatographie<sup>7)</sup> mit saure und basische Lösungsmitteln getrennt. Die DTA, DSC, und TG Kurven wurden in der Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min mit einem Rigaku TG-DTA, TG-DSC Thermoflex aufgenommen. Für DTA und DSC wurde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Bezugsmittel gebraucht. Die Röntgenbeugungsbilder wurden mit einem Shimadzu-Beugungsmesser (Cu K $\alpha$ -Strahlung, Ni-gefiltert) erhalten. Die IR Spektren wurden mittels Präparation von KBr-Preßlingen mit einem Beugungsgitter IR Spektrometer der JASCO aufgenommen. Die Schwingungsmühle wurde nur in der Luft gebraucht.  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  (3,0 g) und eine Stahlstange (Diameter 0,025 m, Länge 0,045 m) wurden in einen 100-ccm-Stahltopf hineingetan und dann mit der Schwingungsmühle von Laboratoriumgröße (Heiko Seisakusho AG) gemahlen. Der spezifische Oberflächenraum wurde nach der BET Methode geschätzt, die Stickstoff bei 77 K adsorbieren läßt.

### Ergebnisse und Diskussion

**Thermische Analyse.** Abbildungen 1 und 2 zeigen den Effekt der Schwingungsmühle auf DSC und TG von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ . Die DSC Kurven ergeben drei endotherme Spitzen in der frühen Stufe der Laufzeit der Schwingungsmühle. Die erste Spitze ( $E_{D1}$ ), die in zwei Teile geteilt ist, verschiebt sich auf die Seite der Tieftemperatur mit Laufzeit der Schwingungsmühle. Die zweite Spitze ( $E_{D2}$ ), die bei 470–480 K für die untersuchten Verbindungen beobachtet wird, kann von Bildung des Ammoniummetaphosphates abhängig sein. Das wurde mittels Ionenaustauschchromatographie, Papierchromatographie, und Röntgenbeugungsbilder von allen Proben beobachtet, die vor und hinter  $E_{D2}$  in den DSC Kurve herausgenommen wurden. Die Stelle von  $E_{D2}$  verschiebt sich ein wenig auf die Seite der Tieftemperatur mit zunehmender Laufzeit der Schwingungsmühle und die Spitzenintensität wächst. Die letzte, große, breite Spitze ( $E_{D3}$ ) wird im Temperaturgebiet 530–650 K beobachtet, in welchem  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  zu Metaphosphorsäure zersetzt wird. Die TG Kurven in

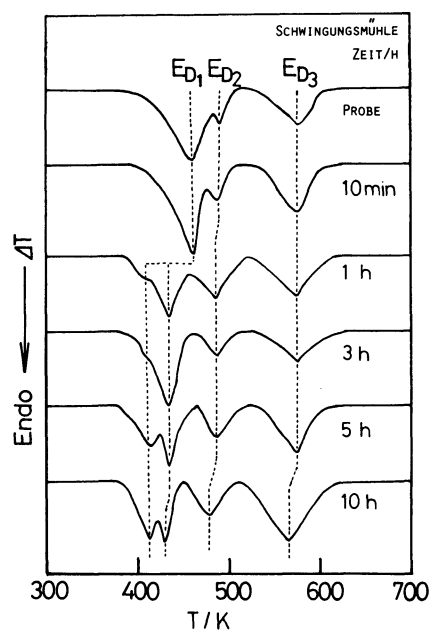


Abb. 1. Variationen von DSC Kurven für  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  mit Laufzeit der Schwingungsmühr.

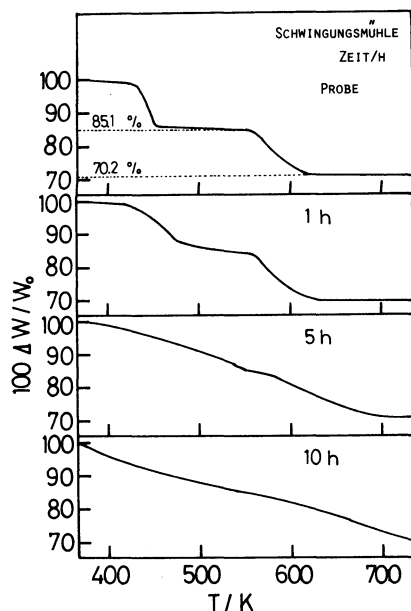
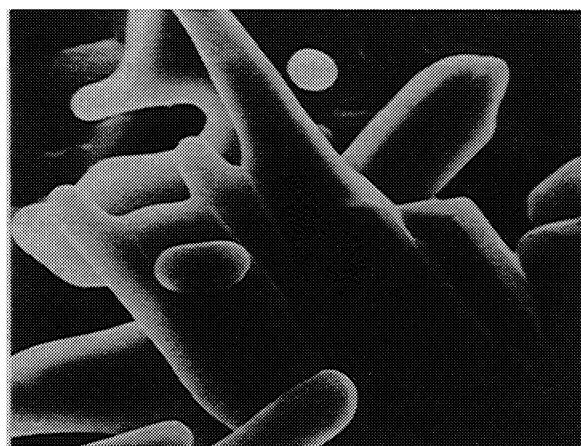


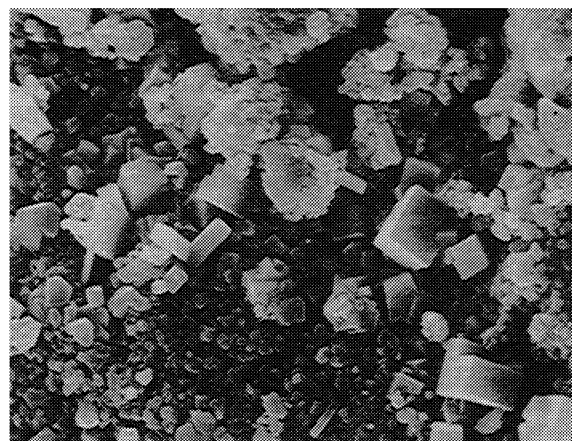
Abb. 2. Variationen von TG Kurven für  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  mit Laufzeit der Schwingungsmühle.

Abb. 2 zeigen, daß der Prozeß der Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  in zwei Stufen ausgeführt wird. Die Zahlenwerte, die auf der punktierten Linie von TG Kurven (Abb. 2) liegen, zeigen die berechneten Werte der Gewichtverluste, die dem aus der Probe austretendem Ammoniak entsprechen. Es gibt keine deutliche Hochebene in den TG Kurven bei der Verlängerung der Laufzeit der Schwingungsmühle. Aus dieser undeutlichen Hochebene ergibt sich, daß beides die Transition der Amidogruppe zu Ammoniak und die Auslassung des Ammoniaks vom Zwischenprodukt gleichzeitig im gemahlten Material verlaufen. Diese Arbeit hat es ins klare gebracht, daß die Stelle der Spitzen von DTA und DSC und die Anfangstemperatur der Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  sich auf die Seite der hohen Temperaturen mit zunehmender Aufheizgeschwindigkeit verschieben.

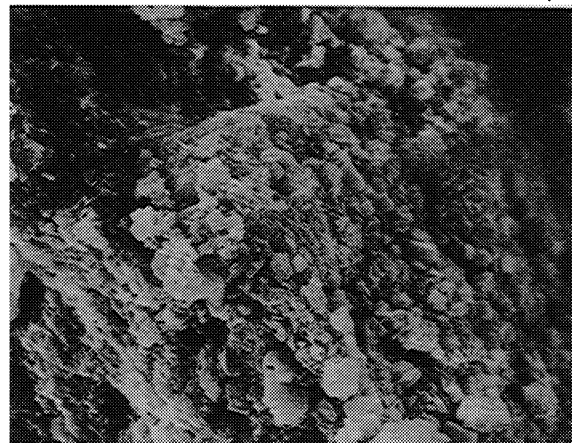
*Veränderung in Größe und Form.* Die Veränderungen in Größe und Form der Partikel von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  mit Laufzeit der Schwingungsmühle werden in Abb.



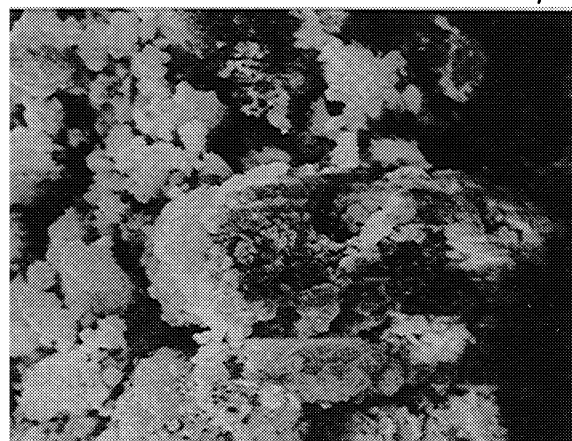
$\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  (X 2000) — 5 μm



1 HR MAHLUNG (X 2000) — 5 μm



5 HR MAHLUNG (X 2000) — 5 μm



10 HR MAHLUNG (X 2000) — 5 μm

Abb. 3. Elektronenmikrophotographie vom gemahlten  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  in verschiedenen Abständen.

3 bei verschiedenen Abständen dargestellt. Die erste brettformige Partikel wird im gemahlten  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  nach einer Stunde bemerkt. Der Durchmesser der Partikel, die über fünf Stunden gemahlt wurde, nahm um 0,5—2,0 μm ab.

*Röntgenbeugungsbild und Spezifischer Oberflächenraum.* In den drei größten Intensitätslinien des Röntgenbeugungsbildes von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  sind die entsprechenden Abstände ( $d$ -Werten in Å) 5,72, 4,23, und 4,28. Diese Spitzenintensitäten nehmen mit zunehmender Laufzeit

der Schwingungsmühle bedeutend ab. Die Röntgenbeugungsbilder auf dem Gebiete zwischen 2,98 und 8,85 Å überlappen gegenseitig. Für Bestimmung der Kristallitengröße nach der Scherrer Methode,<sup>8)</sup> wurde die Beugungslinie von 2,23 Å des unentschiedenen Millerschen Indexes ausgewählt, um Überlappung zu vermeiden. Die Halbwertsbreite der Beugungslinie zu 2,23 Å wird mit zunehmender Laufzeit der Schwingungsmühle verbreitert. Das Phänomen wurde bereits nach zehn Minuten Laufzeit der Schwingungsmühle beobachtet. Die Kristallitengröße nahm von 500 zu 160 Å mit zunehmender Laufzeit der Schwingungsmühle ab. Der nach der BET Methode bestimmte spezifische Oberflächenraum von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  ist  $2,0 \text{ M}^2/\text{g}$  und der über zwei Stunden gemahlten Partikel ist  $2,5\text{--}3,5 \text{ M}^2/\text{g}$ ; Die Laufzeit der Schwingungsmühle hat nur kleinen Einfluß. Es ist nach diesem Ergebnis verständlich, daß die Agglomeration von primären Partikeln mit zunehmender Laufzeit der Schwingungsmühle vergrößert wird.

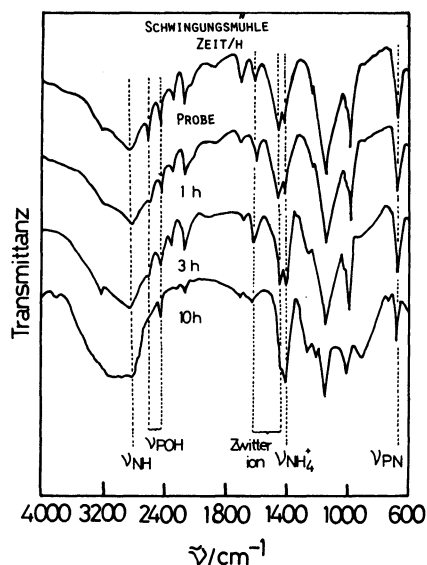


Abb. 4. IR-Spektren vom gemahlten  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  in verschiedenen Abständen.

**IR Spectra.** Abbildung 4 zeigt den Effekt der Schwingungsmühle auf IR Spektren von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ . Auf den Kurven erscheint auch ein freies NH zwischen 3000 und 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Eine zwischenmolekulare Brücke NH wird zwischen 2810 und 2840  $\text{cm}^{-1}$  unter einer Verschiebung durch Wasserstoffbindung auf tiefere Frequenz gesehen. Die Bänder bei 1615 und 1470  $\text{cm}^{-1}$ , die aus Bildung des Zwitterions entstehen, erfahren einen Einfluß im Verhältnis zu der Zeitspanne, in welcher die Mühle in Betrieb gewesen ist. Aus den Veränderungen der IR Spektren von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  mit zunehmender Laufzeit der Schwingungsmühle scheint es somit erlaubt zu schließen, daß gemäß der Betriebszeit der Mühle die Fraktion der starken Wasserstoffbindung zwischen NH und POH zunimmt. Wahrscheinlich hängt diese starke Wasserstoffbindung mit der Transformation von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$  ins

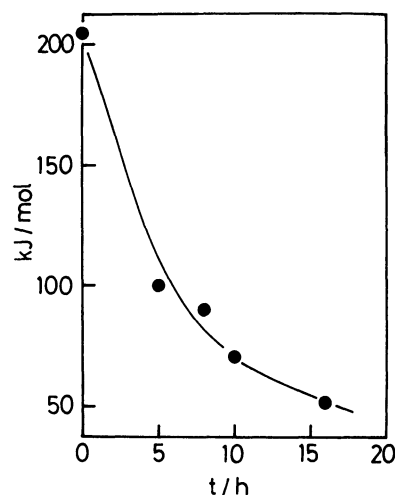


Abb. 5. Variationen von Aktivierungsenergie mit Laufzeit der Schwingungsmühle.

Zwitterion  $\text{NH}_4\text{PO}_3\text{--NH}_3^+$  zusammen.

**Kinetik der Thermischen Zersetzung im Festen Zustand.** Die Kinetik der thermischen Zersetzung wurde im Temperaturgebiet von 420 bis 470 K untersucht. In Analyse der isothermischen DSC-Kurve, nach Mcghie *et al.*,<sup>9)</sup> konnte man annehmen, daß die Fläche unter der Spitze die Gesamtzersetzungswärme darstellt. Die vollständige Geschwindigkeitsgleichung für die thermische Zersetzung ergibt sich aus der Gleichung

$$k/\text{min}^{-1} = 3.6 \times 10^{22} \exp [(-208.6 \pm 0.2)/RT].$$

Dieser Wert der Aktivierungsenergie stimmte am besten mit  $E_A = 203,5 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$  überein, die aus DTA Kurven nach der Kissinger Gleichung<sup>10)</sup> berechnet wurde. Diese Resultate wurden so bestimmte, daß beide DTA und DSC die gleiche Aktivierungsenergie haben konnte. Abbildung 5 zeigt den Effekt der Schwingungsmühle auf die Aktivierungsenergie des Desamidierens von  $\text{NH}_4\text{HPO}_3\text{NH}_2$ . Die Aktivierungsenergie nimmt mit zunehmender Laufzeit der Schwingungsmühle ab. Aus den obigen Resultaten läßt sich annehmen, daß die Zunahme des amorphen Zustandes und die Leichtigkeit der Transformation der Amidogruppe zu Ammoniumion von einander abhängig sind.

#### Literaturen

- 1) P. Klement und O. Koch, *Chem. Ber.*, **87**, 333 (1954); M. Goehring und J. Sambeth, *ibid.*, **90**, 232 (1957).
- 2) C. Shimasaki, Y. Oono, F. Takai, M. Shoji, und M. Yoshizawa, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1982**, 376.
- 3) F. A. Cotton, "Inorganic Syntheses," Vol. XIII, p. 23 (1972).
- 4) D. E. C. Corbridge und E. J. Lowe, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 493.
- 5) A. H. Herzog und M. L. Nielsen, *Anal. Chem.*, **30**, 1490 (1958).
- 6) E. Kobayashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **85**, 317 (1964).
- 7) E. Karl-Kroupa, *Anal. Chem.*, **28**, 1091 (1956).
- 8) P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, **2**, 98 (1918).
- 9) A. R. Mcghie, P. S. Kalyanaraman, und A. F. Garito, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 335 (1978).
- 10) H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).