

三氧化硫脒的合成

潘志信

(烟台师范学院化学系 烟台 264025)

关键词 三氧化硫脒,合成,稳定性

中图分类号: O612.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001) 01-0062-02

三氧化硫脒 (Aminoiminomethanesulfonic acid,简称 AIMSO₃H)是十分有效的脒化试剂,它可在温和条件下将氨基转化成胍基^[1,2]. 1965 年 Debow ski^[3]报道了 AIMSO₃H 的合成. 此后, Miller^[1], Kim 等^[2]又相继报道了它的合成及物理常数. 他们多以硫脒或二氧化硫脒为原料,以过氧乙酸为氧化剂. 本文报道用 H₂O₂ 作氧化剂的合成方法,并对其热稳定性进行了研究.

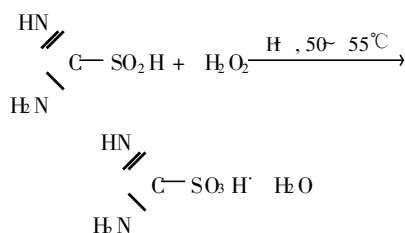
二氧化硫脒,由烟台化工总厂提供,经重结晶提纯至 99.98%^[5];市售 30% H₂O₂ 试剂.

取 65 mL H₂O₂ 于烧杯中,加入 1.7 mL 浓硫酸,搅拌,配成 H₂O₂ 酸性溶液. 在锥形瓶中投入 10 mL H₂O₂ 酸性溶液,然后交替投入二氧化硫脒和 H₂O₂ 酸性溶液. 共投入二氧化硫脒 54 g (0.5 mol)和所配的全部 H₂O₂ 酸性溶液,在 50~55℃ 温度下,于 80 min 内投完料,再搅拌约 15 min. 生成大量颗粒状无色晶体. 10℃ 以下放置 2 h 后,过滤,得到表面平整,有光泽的 AIMSO₃H 水合物晶体 65.3 g.

Carlo Erba MOD1106 自动元素分析仪, Nicolet MAGNA IR-550(Series II)型红外光谱仪,岛津 UV-3100型紫外可见光谱仪, CRT-1 型差热分析仪 (上海天平仪器厂), PERKIN-ELMER 热分析系统.

结果与讨论

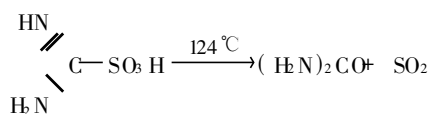
合成反应如下:



对所得晶体进行元素分析,实测值 (理论值)%: C 8.46(8.45), H 4.27(4.22), O 45.31(45.05), N 19.68(19.71), S 22.38(22.47). 对所得晶体进行红外光谱分析 (KBr 压片法),在 1220 和 1050 cm⁻¹ 出现强吸收峰,这是 AIMSO₃H 的特征吸收峰^[1]. 紫外分析表明,二氧化硫脒水溶液在 269 nm 有明显吸收,而实验所得晶体水溶液在 269 nm 已无吸收,表明二氧化硫脒已经转化. 对所得晶体在空气中进行热重分析,升温速率 8℃/min,结果发现 40.66℃ 质量下降 12.7%,与一水合 AIMSO₃H 失去 1 个结晶水理论降低值 (12.67%) 相当.

所得晶体在室温下颗粒整齐,透明,表面有光泽. 在空气中,50℃ 放置过夜,将使颗粒转变成白色,表面失去光泽,呈风化状. 从水中结晶的一水合 AIMSO₃H 与 60℃ 烘干失水的 AIMSO₃H 在空气中的差热分析图显示,一水合 AIMSO₃H 40℃ 开始失水吸热,温度升高失水过程加快. 而烘干样品在 40℃ 无失水吸热峰出现. 这与热重分析结果一致. 124℃ AIMSO₃H 出现明显的分解吸热峰.

研究表明,AIMSO₃H 在 5℃ 以下基本不发生分解,5℃ 以下放置年余其含量降低不到 0.5%. 随着温度升高或在潮湿环境中分解反应加快. 无水 AIMSO₃H 至 124℃ 迅速分解,分解产生的气体有 SO₂ 刺激气味,可以使酸性碘液褪色,表明分解放出 SO₂. 分解后产生的固体物质经缩二脒显色法鉴定为脒. 反应式为:



热重分析进一步证明以上结果正确.

一水合 AIMSO_3H 在水中有较大的溶解度, 在 0°C , 9°C 和 15°C 其溶解度分别为 43.6, 63.3 和 123 g/L , 有利于重结晶法提纯.

将一定量的 AIMSO_3H 溶于不同酸度的硫酸水溶液作为试样, 研究 AIMSO_3H 在水溶液中的分解动力学. 用 KMnO_4 法测定 SO_3^{2-} , 且用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 回滴碘量法测定剩余的 AIMSO_3H 含量. 用 AIMSO_3H 浓度对时间作图, 切线法求反应速率.

结果表明, 温度和酸度对 AIMSO_3H 在水中的降解影响都十分显著: 50°C , AIMSO_3H 浓度为 $4.2 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$, 硫酸加入量分别为 0, 0.055 和 0.135 mol/L 时, 其反应速率分别为 3.14×10^{-7} , 5.95×10^{-8} 和 $1.2 \times 10^{-7}\text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$; 在 70°C , 它们的降解速率分别为 1.95×10^{-6} , 5.3×10^{-7} 和 $9.4 \times 10^{-7}\text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$. 可见在酸度较低的情况下, H^+ 可以抑制 AIMSO_3H 水解. 50°C 时, 0.055 mol/L 硫酸介质中比纯水介质中水解速率低 4.27 倍; 70°C 二者的水解速率约相差一个数量级. 酸度过大, 水解速率又增大. 推测以上现

象的原因, 可能是 H^+ 和 OH^- 对水解反应都有催化作用, 且 OH^- 比 H^+ 催化作用更强, 在较弱的酸度条件下, H^+ 抑制了 OH^- 浓度, 使反应速率下降. 但大量 H^+ 存在时, 反应速率又加快了.

温度对 AIMSO_3H 水溶液的热稳定性影响也十分显著: 在纯水中, 70°C 与 50°C AIMSO_3H 的降解速率比为 6.1; 在 0.055 mol/L H_2SO_4 介质中, 70°C 和 50°C 条件下的降解速率比为 12.4. 显然, 温度升高降解速率显著加快, 酸性条件下加快尤甚.

参 考 文 献

- 1 Miller A E, Bischoff J J. *Synthesis*, 1986, **9** 777
- 2 Kim K, Lin Y T, Mosher H S. *Tetrahedron Lett*, 1988, **26** 3183
- 3 Debow ski Z. *Przem Chem*, 1965, **44** 82
- 4 Walter W, Randau G. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1969, **722** 98
- 5 ZOU Chun-Sheng (邹春生). *Yinran* (印染), 1984, **2** 45

Synthesis of Aminoiminomethanesulfonic Acid

PAN Zhi-Xin

(Department of Chemistry, Yantai Normal University, Yantai 264025)

Abstract The title compound in monohydrate was prepared from aminoiminomethanesulfinic acid by H_2O_2 oxidation in aqueous sulfuric acid solution. The compound is unstable in moisture, especially in acid atmosphere.

Keywords aminoiminomethanesulfonic acid, synthesis, stability