

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

Włodzimierz HUBICKI, Stanisław ŻYTOMIRSKI

Metoda otrzymywania sulfamidu

Метод получения сульфамида

Methode zur Sulfamidherstellung

Sulfamid $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ jest związkami krystalizującym w układzie rombowym [24], amoskopijnym [23], ale nie hygroskopijnym. Temperatura topnienia sulfamidu według jednych autorów wynosi 92°C [4, 28], według zaś innych 93°C [5, 18]. Sulfamid ogrzewany powyżej 140°C przekształca się w imidodwusulfamid amonu $\text{NH}_4\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$, dwusulfamido-sulfuryl amonu $\text{SO}_2(\text{NH}_4\text{NSO}_2\text{NH}_2)_2$ oraz w trójsulfimid amonu $(\text{NH}_4\text{NSO}_2)_3$ [4, 8, 9]. We wrzących kwaśnych roztworach sulfamid ulega hydrolizie do siarczanu amonu, w roztworach alkalicznych rozkład tego związku idzie w kierunku tworzenia się amidosulfonianów. W wodnych roztworach amoniaku sulfamid z AgNO_3 daje trudno rozpuszczalny $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$.

Sulfamid można otrzymać przez amonolizę halogenków sulfurylu albo trójtlenku siarki. Reakcja chlorku sulfurylu z amoniakiem była przeprowadzana w rozmaity sposób. Traube [20, 21], Hantzsch i Holl [7] działali gazowym amoniakiem na chlorek sulfurylu rozpuszczony w chloroformie [21] lub w ligroinie [7]. Otrzymywany produkt rozpuszczali w wodzie i przez frakcjonowane wytrącanie azotanem srebrnym wydzielali sól srebrną sulfamid, z której wypierali sulfamid kwasem solnym. Po oddzieleniu AgCl zobojętniali przesącz amoniakiem i zateżali go pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 50°C aż do wydzielenia kryształów sulfamid. Jednakże żadnemu z nich nie udało się otrzymać czystego sulfamid. Traube uzyskał preparat sulfamid, który topił się nieostro w temp. 81°C , a w 100°C ulegał rozkładowi z wydzieleniem amoniaku, co świadczy o dużym zanieczyszczeniu preparatu.

Ruff [18] przeprowadził proces połączenia chlorku sulfurylu z amoniakiem odwrotnie, mianowicie do oziębionego roztworu amoniaku w chloroformie wkraplał stopniowo oziębiony roztwór chlorku sulfurylu w tym samym rozpuszczalniku. Otrzymany lepki produkt ogrzewał w 100°C , następnie po oziębieniu ekstrahował z niego sulfamid octanem etylu. Z wyciągu przez oddestylowanie rozpuszczalnika wydzielął surowy sulfamid, który oczyszczał przez wielokrotną krystalizację z octanu etylu, osiągając ze 100 g chlorku sulfurylu 8 g sulfamidu, tj. 11% wydajności.

Kirsanow i Zolotow [12] przeprowadzali reakcję chlorku sulfurylu z amoniakiem, podobnie jak Ruff, ale jako obojętnego rozpuszczalnika użyli czterochlorku węgla. Inaczej natomiast wydzielali sulfamid z produktów reakcji, rozpuszczali je w wodzie, oddzielali czterochlorek węgla, a roztwór wodny zateżali pod zmniejszonym ciśnieniem do jednej trzeciej objętości wyjściowej. Następnie roztwór ten pozostawiali do wykrystalizowania NH_4Cl . Po oddzieleniu chlorku amonu traktowali przesącz kwasem solnym i ogrzewali do wrzenia. Z kolei roztwór oziębiali, neutralizowali amoniakiem i zateżali pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 40°C do konsystencji syropu, z którego ekstrahowali sulfamid acetonem. Surowy sulfamid poddawali oczyszczaniu przez wielokrotną krystalizację z alkoholu etylowego, uzyskując wydajność 36%.

Ephraim i Gurewitsch [5] wkraplali chlorek sulfurylu do ciekłego amoniaku w temp. -70°C . Według ich badań jednym z głównych produktów reakcji jest imidodwusulfamid, który może ulec hydrolicy do sulfamidu, jeżeli stałą pozostałość po odparowaniu nadmiaru amoniaku rozpuści się w bardzo rozcieńczonym kwasie azotowym i pozostawi na pewien czas. Następnie roztwór odparowywali pod zmniejszonym ciśnieniem i z osadu ekstrahowali sulfamid przy pomocy octanu etylu. W pracy ich brak jest danych o uzyskanej wydajności.

Reakcja chlorku sulfurylu z ciekłym amoniakiem była także badana przez Goehring i jej współprac. [6]. Stwierdzili oni, że jeżeli do ciekłego amoniaku wkrapla się bardzo wolno chlorek sulfurylu rozcieńczony eterem naftowym ($50\text{ cm}^3\text{ SO}_2\text{Cl}_2$ w przeciągu 8 godz.), to po odparowaniu amoniaku ze stałych produktów reakcji można wyekstrahować sulfamid z wydajnością 32%. Procesowi wkraplania, nawet bardzo rozcieńczonego chlorku sulfurylu do ciekłego amoniaku, towarzyszy reakcja zachodząca w parach amoniaku. Powstaje przy tym produkt w formie gazozolu, który kondensując się wytwarza na powierzchni amoniaku nieprzepuszczalną twardą warstwę, utrudniającą równomierny dostęp chlorku sulfurylu do ciekłego amoniaku [6].

Wydaje się, że zjawisku temu starał się zapobiec Broja [2], opracował on i opatentował metodę polegającą na tym, że warstwa sil-

nie oziębionego ciekłego amoniaku jest przykryta trzykrotnie grubszą warstwą pentanu, przez którą jest wkraplany chlorek sulfurylu przy delikatnym poruszaniu obydwu ciekłych faz. Po wprowadzeniu SO_2Cl_2 do ciekłego amoniaku usuwał nadmiar amoniaku, a ze stałej pozostałości wydobywał sulfamid, podobnie jak Kirsanow [12]. Autor patentu podaje, że tą metodą można osiągnąć wydajność sulfamidu do 80%.

Rommel [17] opatentował metodę otrzymywania sulfamidu opartą na reakcji gazowego chlorku sulfurylu z gazowym amoniakiem. Według jego patentu w reaktorze 30-litrowym redukuje się ciśnienie do 250 mm Hg i wciąga doń równocześnie w przeciągu 7,5 godz. 500 g gazowego amoniaku i 800 g odparowywanego chlorku sulfurylu. Podczas reakcji należy utrzymywać temperaturę w reaktorze ok. 90°C . Uzyskane w ten sposób stałe produkty o masie ok. 950 g Rommel rozpuszczał w wodzie, następnie roztwór neutralizował kwasem solnym, odparowywał do suchości i ekstrahował sulfamid acetonem. Z wyciągu przez oddestylowanie rozpuszczalnika wydzieliał surowy sulfamid w ilości 175 g, tj. 30% wydajności.

Również Sisler i Rosenbaum [19] przeprowadzali reakcję SO_2Cl_2 z NH_3 w fazie gazowej. Według ich metody przez roztwór chlorku sulfurylu w eterze naftowym przepuszcza się suchy azot, który porywa pary chlorku sulfurylu i wprowadza je do naczynia z gazowym amoniakiem. Z otrzymanych stałych produktów reakcji sulfamid był wydzielany podobnie jak w metodzie Rommela. Wydajność sulfamidu wynosiła do 31%.

Rommel [16] w Niemczech, a Uchida i inni [28] w Japonii, niezależnie od siebie, opatentowali proces otrzymywania sulfamidu z dwutlenku siarki, chloru i amoniaku. Według patentu badaczy japońskich w reaktorze utrzymuje się temp. $+60^\circ\text{C}$ i wprowadza doń równocześnie gazowy amoniak z szybkością 240 l/godz. oraz mieszaninę złożoną z dwutlenku siarki i chloru w stosunku molowym 1 : 1,5 z szybkością 120 l/godz. W ciągu 6 godz. trwania reakcji otrzymuje się 3,3 kg stałego produktu, z którego sulfamid należy ekstrahować acetonem. W kilka lat po ogłoszeniu patentu pojawiły się następne publikacje japońskich badaczy [11, 29] z nieco szczegółowszymi danymi opatentowanego procesu. Między innymi zostało przez nich stwierdzone, że obniżenie temperatury w reaktorze i zastosowanie dużego nadmiaru amoniaku sprzyja wzrostowi wydajności procesu, prowadząc do 30%, natomiast podwyższenie temperatury powyżej 100°C wpływa znacznie na obniżenie wydajności metody. Ponieważ otrzymywanie sulfamidu z dwutlenku siarki, chloru i amoniaku jest procesem silnie egzotermicznym, można sądzić, że jest to metoda technicznie trudna do przeprowadzenia.

Traube, Horenz i Wunderlich [22] stwierdzili, że nie ule-

gający hydrolizie fluorek sulfurylu reaguje z amoniakiem, dając sulfamid. Następnie Traube i Reubke [23] oraz Cueilleron i Monteil [4] opracowali metody otrzymywania sulfamidu, polegające na przepuszczaniu gazowego fluorku sulfurylu przez zawiesinę węglanu wapnia w wodnym roztworze amoniaku. Autorzy ci podają, że zastosowane metody pozwalają na osiągnięcie wydajności do 90%, jednakże duże trudności otrzymywania i przechowywania fluorku sulfurylu sprawiają, iż są one praktycznie nieużyteczne przy uzyskiwaniu sulfamidu.

W r. 1938 Ostwald [15] opatentował metodę otrzymywania sulfamidu, opartą na reakcji suchego gazowego amoniaku z gazowym trójtlenkiem siarki. Jednakże późniejsze badania tej reakcji, przeprowadzone przez japońskich badaczy [25, 26, 27], wykazały obecność zaledwie znikomych ilości sulfamidu w otrzymanych produktach reakcji. Również Appel i Huber [1] stwierdzili, że w reakcji trójtlenku siarki z amoniakiem powstaje tylko niewielka ilość sulfamidu obok innych stałych związków.

Można by jeszcze wspomnieć o innych proponowanych metodach otrzymywania sulfamidu. Sposób podany przez Cherbulieza i Landolta [3] polega na stapianiu w 130°C mieszaniny złożonej z kwasu amidosulfonowego i mocznika w stosunku molowym 2:1. Powtórzenie tej pracy przez Niewidziajło [14] wykazało, że metoda ta daje znikomą wydajność sulfamidu.

Kubik [13] opatentował metodę o wydajności 7,5%. Według jego patentu stopiony kwas aminosulfonowy ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) topi się z rozkładem w 205°C ogrzewa się przez kilka godzin w temp. 210°C, po czym stopioną masę oziębia się i rozpuszcza w wodzie. Następnie otrzymany roztwór gotuje się przez kilka minut, z kolei oziębia, neutralizuje amoniakiem i odparowuje do suchości. Z otrzymanej stałej mieszaniny po dokładnym jej wysuszeniu ekstrahuje się sulfamid acetonem.

W związku z prowadzonymi w naszej Katedrze badaniami nad właściwościami i zastosowaniem ciekłych bezwodnych amoniaków [8], zainteresowaliśmy się między innymi sulfamidem, który, jak wiadomo z obserwacji Traubego, jest związkiem amoskopijnym. Spodziewaliśmy się, że amoniakat sulfamidu może stanowić rozpuszczalnik o charakterze odmiennym niż takie, jak np. $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ lub $\text{LiNO}_3 \cdot n\text{NH}_3$ czy podobne.

Przegląd dotychczasowych metod otrzymywania sulfamidu prowadzi do wniosku, że mimo stosunkowo wielu prób opanowania syntezy tego związku problem znalezienia najwłaściwszego sposobu otrzymywania go jeszcze nie został dostatecznie rozwiązany. Również nasze liczne próby syntezy sulfamidu, oparte na metodach podanych w literaturze, nie były

zadowalające, bowiem wydajności okazywały się zwykle dużo niższe niż podawane przez poszczególnych autorów.

Badania Goehring [6] nasunęły nam pomysł zmiany środowiska reakcji przez zastosowanie zamiast ciekłego amoniaku — ciekłego amoniaku azotanu amonu. Substancja ta jest bardzo łatwa do otrzymania i wszelkie operacje z nią nie są tak kłopotliwe jak z ciekłym amoniakiem. Już pierwsze próby w tym kierunku wykazały, że pomysł nasz okazał się słuszny.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do otrzymywania sulfamidu stosowano prosty zestaw szklany. Kolba okrągłodenna 1-litrowa z czterema szyjami, zaopatrzona w szklane mieszadło z uszczelnieniem rtęciowym, termometr oraz rurki służące do wprowadzania i odprowadzania amoniaku; przy tym rurka doprowadzająca amoniak sięga do dna kolby i połączona jest poprzez kolumnę absorpcyjną wypełnioną granulkami KOH z butlą z NH_3 , natomiast rurkę odprowadzającą zamyka wentyl rtęciowy. Trzecia boczna szyja w kolbie służy do wprowadzania chlorku siarczynu. Kolba znajduje się w naczyniu z mieszaniną oziębiającą lodu z solą. Cała aparatura winna być starannie wysuszona i chroniona przed wilgocią.

W kolbie umieszcza się ok. 200 g suchego azotanu amonu i wprowadza doń gazowy amoniak w celu uzyskania bezwodnego ciekłego amoniaku azotanu amonu $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot n\text{NH}_3$. Następnie przygotowuje się poza aparaturą roztwór przez zmieszanie 123 cm^3 chlorku siarczynu z 200 cm^3 eteru naftowego (frakcja wrząca do 50°C). Roztwór ten wstrzykuje się bezpośrednio do ciekłego amoniaku azotanu amonu w kolbie przy pomocy strzykawki zakończonej igłą iniekcyjną o średnicy 0,45 mm. Podczas wprowadzania SO_2Cl_2 roztwór w kolbie jest mieszany i dosycany gazowym amoniakiem. Wstrzykiwanie chlorku siarczynu należy prowadzić w takim tempie, aby temperatura cieczy utrzymywała się poniżej $+5^\circ\text{C}$. Po wprowadzeniu całej porcji roztworu chlorku siarczynu (ok. 2 godz.) zawartość kolby ogrzewa się stopniowo do 50°C w celu usunięcia amoniaku i eteru naftowego.

Zestaloną mieszaninę wydobywa się z kolby, rozdrabnia i usuwa z niej pozostały jeszcze amoniak i eter w wyparce próżniowej w temp. 50°C przez 1—2 godz. Następnie stały produkt, wolny od NH_3 , umieszcza się w ekstraktorze i poddaje ekstrakcji gorącym, bezwodnym octanem etylu (500 cm^3). Gorący wyciąg oziębia się do temp. -20°C , oddziela się rozpuszczalnik od wykrystalizowanego sulfamidu i wlewa się go z powrotem do ekstraktora. Proces ekstrakcji oziębiania przeprowadza się pięciokrotnie celem wydobywania całej ilości sulfamidu: 70—76 g. Uzyskany sulfamid należy ponownie przekrystalizować z octanu etylu,

następnie dokładnie rozdrobnić i ogrzewać w ciągu 2 godz. w suszarce próżniowej w temp. $+50^{\circ}\text{C}$. Otrzymany tym sposobem sulfamid topi się ostro w temp. $92,3^{\circ}\text{C}$. Osiągana przez nas wydajność wynosiła 49—53%. Opisaną metodą uzyskano 1,5 kg sulfamidu.

Podany sposób postępowania przy ścisłym zachowaniu warunków daje wyniki powtarzalne. Różnice wydajności wahają się w granicach kilku procent, przy czym jest ona wyższa niż w metodach dotychczas proponowanych.

PISMIENICTWO

1. Appel R., Huber W.: Z. anorg. Chem. **275**, 338 (1954).
2. Broja G.: Patent niemiecki NRF 815, 642 (1951).
3. Cherbuliez E., Landolt F.: Helv. Chim. Acta **29**, 1438 (1946).
4. Cueilleron J., Monteil Y.: Bull. soc. chim. France 892 (1966).
5. Ephraim F., Gurewitsch M.: Ber. **43**, 138 (1910).
6. Goehring M., Heinke J., Malz H., Roos G.: Z. anorg. Chem. **273**, 200 (1953).
7. Hantzsch A., Holl A.: Ber. **34**, 3430 (1901).
8. Hubicki W. i współprac.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **9**, 1, 71 (1954); **10**, 43 (1955); **11**, 23, 29, 39 (1956); **12**, 109, 119 (1957); **13**, 13, 21, 37, 43, 79, 97 (1958); **14**, 49 (1959); **15**, 41, 49 (1960); **16**, 11, 19, 29, 37, 53, 63, 75, 89 (1961); **17**, 39, 71, 83, 91, 103 (1962).
9. Ito Y.: Kogyo Kagaku Zasshi **63**, 1198 (1960); Chem. Abs. **56**, 9697 a (1962).
10. Ito Y.: Tokyo Kogyo Shikensho Hokoku **56**, 9356 (1961); Chem. Abs. **62**, 8650 f (1965).
11. Ito Y., Masuda E.: Kogyo Kagaku Zasshi **67**, 777 (1964); Chem. Abs. **61**, 6654 f (1964).
12. Кирсанов А. В., Золотов М., Егора Н. Л.: Журн. общ. хим., **20**, 2251 (1950).
13. Kubik J.: Patent czeskosłowacki 85, 807 (1956).
14. Niewidziajło K.: Praca magisterska. Katedra Chemii Neorganicznej Wydziału Mat. Fiz. Chem. UMCS, Lublin 1958.
15. Ostwald P.: Patent amerykański 2, 117, 626 (1938).
16. Rommel O.: Patent niemiecki NRF 832, 882 (1952).
17. Rommel O.: Patent niemiecki NRF 838, 743 (1952).
18. Ruff O.: Ber. **36**, 2900 (1903).
19. Sisler H. H., Rosenbaum D. M.: J. Am. Chem. Soc. **74**, 6130 (1952).
20. Traube W.: Ber. **25**, 2472 (1892).
21. Traube W.: Ber. **26**, 607 (1893).
22. Traube W., Horenz J., Wunderlich F.: Ber. **52**, 1272 (1919).
23. Traube W., Reubke E.: Ber. **56**, 1656 (1923).
24. Trueblood K. N., Mayer S. W.: Acta Cryst. **9**, 628 (1956).
25. Uchida S.: J. Chem. Soc. Japan **63**, 504 (1942); Chem. Abs. **41**, 3009 (1947).
26. Uchida S., Ito Y.: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. **53**, 423 (1950); Chem. Abs. **47**, 437 (1953).
27. Uchida S., Ito Y.: Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo **47**, 245, 252, 258 (1952); Chem. Abs. **47**, 11672 (1953).

28. Uchida S. i współprac.: Patent japoński 4913 (1953); Chem. Abs. **48**, 11740 (1954).
29. Uchida S., Ito Y., Masuda E.: Kogyo Kagaku Zasshi **62**, 499, 501 (1959); Chem. Abs. **57**, 8188 e, i (1962).

РЕЗЮМЕ

В работе описывается разработанный авторами простой метод получения сульфамида. Хлорид сульфурила, разбавленный петролевым эфиром, впрыскивается к жидкому аммиаку NH_4NO_3 при температуре ниже 5°C . Потом из среды реакции удаляется петролевым эфиром и избыток аммиака путем выпаривания при темп. 50°C . Из постоянной смеси, не содержащей аммиака, сульфамид экстрагируется горячим уксусноэтиловым эфиром. Горячий экстракт охлаждается до -20°C . Затем выделяется выкристаллизованный сульфамид. Выход 49—53%.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser geben eine einfache von ihnen erarbeitete Methode zur Herstellung von Sulfamid an. Das mit Petroläther verdünnte Sulfurylchlorid wurde ins flüssige Ammoniumnitrat-Ammoniakat bei einer Temperatur unter 5°C eingespritzt. Sodann wurden Äther und überschüssiges Ammoniak aus dem Reaktionsmilieu durch Verdampfung bei 50°C entfernt. Aus dem festen, ammoniakfreien Gemisch wurde das Sulfamid mit heissem Äthylazetat extrahiert. Der Extrakt wird auf -20°C abgekühlt und das auskristallisierte Sulfamid isoliert. Die ausbeute beträgt von 49—53%.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

I. BADANIE ROZPUSZCZALNOŚCI MAŁONIANÓW La , Ce , Pr , Sm , Y W WODZIE

Celem otrzymania krystalicznych osadów malonianów La , Ce , Pr , Nd , Sm i Y stosowano następujący sposób postępowania. Tlenek czystego lanianowego rozpuszczano w 3n HCl, dodawano równoważną ilość kwasu malianowego i nadmiar mocznika, następnie roztwór ogrzewano w temp. 50°C — 82°C silnie mieszając. Na skutek hydrolyzy mocznika roztwór osiągnął pH 5,5—5,8 i uwalniał osad.

Die Polymerisation von Acrylnitril (AN) wird durch die Zugabe von Natriumcyanid (NaCN) beschleunigt. Die Polymerisation von AN wird durch die Zugabe von NaCN beschleunigt. Die Polymerisation von AN wird durch die Zugabe von NaCN beschleunigt.

EXPERIMENTELLE

Die Polymerisation wurde in einem Dreiflaschen-Apparat durchgeführt. Die Polymerisation wurde in einem Dreiflaschen-Apparat durchgeführt. Die Polymerisation wurde in einem Dreiflaschen-Apparat durchgeführt.

Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Polymerisation von Acrylnitril (AN) wird durch die Zugabe von Natriumcyanid (NaCN) beschleunigt. Die Polymerisation von AN wird durch die Zugabe von NaCN beschleunigt. Die Polymerisation von AN wird durch die Zugabe von NaCN beschleunigt.

- 1. J. Polym. Sci. 1954, 13, 101-102.
- 2. J. Polym. Sci. 1954, 13, 103-104.
- 3. J. Polym. Sci. 1954, 13, 105-106.
- 4. J. Polym. Sci. 1954, 13, 107-108.
- 5. J. Polym. Sci. 1954, 13, 109-110.
- 6. J. Polym. Sci. 1954, 13, 111-112.
- 7. J. Polym. Sci. 1954, 13, 113-114.
- 8. J. Polym. Sci. 1954, 13, 115-116.
- 9. J. Polym. Sci. 1954, 13, 117-118.
- 10. J. Polym. Sci. 1954, 13, 119-120.