



302044

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía,
a favor de:

Società EDISON - Società per Azioni

entidad italiana, domiciliada en Foro
Bonaparte 31, Milán (Italia), relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE
PIROSULFATO DE NITROSIL HIDROGENO".

=====

Inventores: Giuseppe RIBALDONE, Franco SMAI y
Carmine GARBUGLIO.

Prioridades: Solicitudes de Patente en Italia
nos. 14085 y 14329, de fecha
8 julio 1963.

302644



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de piro-sulfato de nitrosil hidrógeno, y más particularmente se refiere a un procedimiento para la

5. preparación de piro-sulfato de nitrosil hidrógeno por reacción de sulfato de nitrosil hidrógeno con trióxido de azufre o con sustancias adecuadas para dar trióxido de azufre. - - - - -

Un objeto de la presente invención es proporcionar

10. un procedimiento para la preparación de un nuevo producto inorgánico de la fórmula NOHS_2O_7 (piro-sulfato de nitrosil hidrógeno) que, gracias al grupo nitrosil en él contenido es un reactivo útil adecuado para todos aquellos procedimientos que aprovechan la reactividad de este grupo NO- . -

Utro objeto es proporcionar un procedimiento para la

15. preparación de un producto de una elevada estabilidad térmica y que por lo tanto puede utilizarse bajo condiciones de reacción particularmente duras tales como por ejemplo a elevadas temperaturas o en presencia de sustancias que facilitan la descomposición de las sustancias que tienen un

20. comportamiento similar. - - - - -

302044

28



Según la presente invención el piro sulfato de nitrosil hidrógeno se obtiene haciendo reaccionar sulfato de nitrosil hidrógeno en cantidades substancialmente equimoleculares con una sustancia seleccionada entre el grupo formado por el trióxido de azufre y el ácido clorosulfónico. - - - - -

Dicha sustancia será indicada en adelante por la expresión agente sulfonante. - - - - -

El procedimiento objeto de la presente invención puede representarse por las reacciones siguientes:



En la práctica los procedimientos de operación preferidos consisten en introducir lentamente y bajo constante agitación el agente sulfonante en un recipiente de reacción conteniendo sulfato de nitrosil hidrógeno adecuadamente enfriado para facilitar la dispersión del calor de reacción. Sin embargo, también es posible operar en el orden inverso, es decir introduciendo el sulfato de nitrosil hidrógeno en el recipiente de reacción conteniendo el agente sulfonante. - - - - -

Si se utiliza trióxido de azufre, es preferible utilizar el mismo en su forma líquida y, a fin de evitar que se solidifique en productos poliméricos de manipulación difícil, se ha encontrado que es conveniente estabilizarlo con la adición de 1 % de tetracloruro de carbono o pequeñas cantidades de sulfato de nitrosil hidrógeno; estos ingre-

28 06



302044

dientes permiten operar ventajosamente a temperaturas muy próximas a 0°C. - - - - -

Se hace reaccionar entre sí el sulfato de nitrosil hidrógeno y el agente sulfonante en cantidades substancial-

5. mente equimoleculares; sin embargo es posible utilizar un exceso de agente sulfonante, por ejemplo 2 o más mols de este último para cada mol de sulfato de nitrosil hidrógeno. En tal caso el exceso de agente sulfonante actúa como un diluyente de la masa de reacción y permite con ello una 10. agitación más eficiente y un más facil control del curso de la reacción. - - - - -

Al final de la reacción el agente sulfonante puede eliminarse fácilmente por destilación. - - - - -

En caso de que se utilice ácido clorosulfónico 15. como agente sulfonante, resulta evidentemente necesario proceder a la eliminación del cloruro de hidrógeno que se libera en el transcurso de la reacción; esto puede conseguirse por métodos conocidos tales como por ejemplo un calentamiento moderado de la masa de reacción eventualmente 20. bajo presión reducida. - - - - -

Substancialmente el procedimiento objeto de la presente invención consiste en poner en contacto sulfato de nitrosil hidrógeno con una sustancia capaz de liberar fácilmente SO₃ tal como por ejemplo el propio SO₃, sea en 25. forma líquida sea en forma sólida, sus polímeros, ácido clorosulfónico, consistiendo los agentes sulfonantes conocidos en complejos de adición de trióxido de azufre con



varias sustancias que pueden dar fácilmente trióxido de azufre, etc. - - - - -

5. El piro sulfato de nitrosil hidrógeno obtenido según el procedimiento objeto de la presente invención es un producto nuevo, del cual hasta ahora no se habían descrito ni las propiedades químicas y físico-químicas ni los procesos de preparación. - - - - -

10. Muestra una elevada estabilidad térmica; en realidad puede calentarse hasta temperaturas de cerca de 200°C sin que tenga lugar ninguna descomposición o eliminación apreciables de los grupos nitrosos; enfriando la masa fundida se obtiene de nuevo el mismo producto sin ninguna variación de la composición centesimal. - - - - -

15. El piro sulfato de nitrosil hidrógeno es, además, adecuado para las reacciones de diazotización, nitrosación u oximación, y ofrece con respecto a otros productos del mismo comportamiento químico, la ventaja de una mayor estabilidad térmica. - - - - -

20. El producto obtenido según el procedimiento de la presente invención se presenta en la forma de una sustancia blanca cristalina que funde a 114°-116°C, es fuertemente higroscópico y se descompone con el agua en ácido sulfúrico y óxidos de nitrógeno; además es soluble en ácido sulfúrico concentrado, pero insoluble en la mayoría de los solventes orgánicos no hidroxilados. Reacciona violentamente con anhídrido acético desarrollando cianuro de hidrógeno

28 OCT



302044

Sometido a calor seco con cloruro de sodio libera NOCl. -

Los análisis químicos han dado los resultados siguientes: - - - - -

Hallado	:	NO%	=	14.01	SO ₄ %	=	93.5
5. Calculado para RNS ₂ O ₈	%	NO%	=	14.48	SO ₄ %	=	92.75

En la tabla 1 se registran las distancias reticulares correspondientes a las bandas más intensas del espectro de difracción de rayos X del producto objeto de esta invención. - - - - -

10.

TABLA 1

	Distancia reticular (Å)	Intensidad relativa (x) de las bandas de difracción
	4.84	w
	4.37	s
	4.21	s
15.	3.95	m
	3.52	s
	3.32	m
	3.25	m
	3.13	s
20.	3.00	w
	2.692	m
	2.386	w

(x) lectura visual: s = fuerte; m = media; w = débil.

302044

28 OCT



El espectro de rayos X fué obtenido con una cámara Debye Sherrer de 114.83 mm de diámetro, utilizando una radiación Cu K . - - - - -

Del estudio del conjunto de datos registrados en la
5. tabla 1 se puede llegar a la conclusión de una manera puramente teórica que el producto objeto de la presente invención es piro-sulfato de nitrosil hidrógeno y de que se puede atribuir a este último la fórmula NOHS_2O_7 . - - - - -

EJEMPLO 1

10. Se introdujeron 24.6 grs. (0.193 mols) de sulfato de nitrosil hidrógeno en un matraz de destilación de 100 cc equipado con condensador de reflujo, embudo cuentagotas para la introducción de líquido y dotado de acoplamientos de vidrio esmerilado lubricados con ácido polifosfórico.
15. Manteniendo el matraz enfriado exteriormente por medio de un baño de agua fría, se introdujeron en él durante 5 minutos 24.1 grs. (0.301 mols) de trióxido de azufre estabilizado con 1% de tetracloruro de carbono. Se dejó el conjunto en reposo durante la noche y la masa sólida
20. así formada fué extraída del matraz y muy finamente molida en una "caja seca". El polvo así obtenido fué entonces calentado a 60°-70°C a una presión correspondiente a 10 mm Hg, a fin de eliminar el trióxido de azufre sobrante. Se obtuvieron 39.3 grs. (0.19 mols) de una sustancia con
25. un punto de fusión de 114-116°C. El punto de fusión de la sustancia mezclada con sulfato de nitrosil hidrógeno fué



302644

50°-53°C. -----

El análisis dió los resultados siguientes:

Hallado	NO% = 13.51	SO ₄ % = 93.09
Calculado para NOHS ₂ O ₇	NO% = 14.48	SO ₄ % = 92.75

5 El rendimiento calculado a base de la fórmula propuesta NOHS₂O₄ fué 98%. -----

EJEMPLO 2

10. Se operó como en el ejemplo 1 pero con la variante de que la reacción se llevó a cabo entre trióxido de azufre y sulfato de nitrosil hidrógeno en cantidades equimoleculares y que se introdujo el sulfato de nitrosil hidrógeno en el trióxido de azufre. -----

15. Utilizando 72 grs. (0.566 mols) de sulfato de nitrosil hidrógeno y 50.5 grs. (0.630 mols) de trióxido de azufre estabilizado con 1% de tetracloruro de carbono, se obtuvieron 114 grs. (0.55 mols) de un producto que dió un punto de fusión de 112-115°C, y que se reconoció como piro-sulfato de nitrosil hidrógeno. El rendimiento resultó ser 97.2 % del valor teórico. -----

20. EJEMPLO 3

25. Se introdujeron 61.25 grs. (0.481 mols) de sulfato de nitrosil hidrógeno y 57.20 grs. (0.490 mols) de ácido clorosulfónico en un matraz de destilación de 250 cm³ provisto de acoplamiento de vidrio esmerilado lubricados con ácido polifosfórico y con un tapón de corcho.

2800



3-2044

Inmediatamente el sulfato de nitrosil hidrógeno se disolvió formando una solución de color anaranjado. Al mismo tiempo se desprendieron burbujas de cloruro de hidrógeno gaseoso. La masa de reacción fué luego calentada a

5. 30^o-40^oC. al vacío (correspondiente a una presión residual de 3 mm Hg) a fin de facilitar la eliminación de cloruro de hidrógeno y del excedente de ácido clorosulfónico. - - -

A medida que el cloruro de hidrógeno formado durante la reacción era gradualmente eliminado, la solución se hacía cada vez más clara mientras que en las paredes del recipiente de reacción se formaba un depósito de una sustancia blanca cristalina que aumentaba hasta la solidificación de toda la masa de reacción. Se mantuvo el calentamiento al vacío durante varias horas hasta obtener un peso constante. Así se obtuvieron 98 grs. (0.474 mols) de piro-sulfato de nitrosil hidrógeno que tenía un punto de fusión de 115^o -116^oC. Ese punto de fusión no sufrió ninguna reducción cuando el producto fué mezclado con piro-sulfato de nitrosil hidrógeno preparado según los ejemplos 1 y 2.

10.

15.

20. El análisis del producto dió los resultados siguientes: - - - - -

Hallado	NO% = 14.51	SO ₄ % = 93.93
Calculado para NOHS ₂ O ₇	NO% = 14.48	SO ₄ % = 92.75

El rendimiento, calculado con respecto al sulfato de nitrosil hidrógeno fué del 98.1% del valor teórico. -

25.

302044

28 OCT



EJEMPLO 4

5. Se hacen reaccionar trióxido de azufre y sulfato de nitrosil hidrógeno en cantidades substancialmente equimoleculares con vigorosa agitación en un matraz de destilación exteriormente enfriado. Después de dejar descansar durante 12 horas, la masa de reacción fué finamente molida en una "caja seca" y sometida a un calentamiento moderado al vacío hasta alcanzar un peso constante. - - - - -

10. El producto así obtenido es un sólido cristalino que funde a 114° - 116°C. Mezclado con sulfato de nitrosil hidrógeno funde a 50-53°C. - - - - -

Los resultados del análisis dieron: NO% = 14.01;
SO₄% = 93.5. - - - - -

EJEMPLO 5

15. Se hacen reaccionar ácido clorosulfónico y sulfato de nitrosil hidrógeno en cantidades substancialmente equimoleculares. La masa de reacción es luego moderadamente calentada al vacío hasta la completa eliminación del cloruro de hidrógeno formado en la reacción. El producto así
20. obtenido es idéntico al obtenido según el ejemplo 4 y funde a 114° - 116°C. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -



302044 28 OCT

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de piro sulfato de nitrosil hidrógeno, caracterizado porque se hace reaccionar sulfato de nitrosil hidrógeno con una sustancia seleccionada entre el grupo formado por el trióxido de azufre y el ácido clorosulfónico. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar entre el sulfato de nitrosil hidrógeno y la sustancia seleccionada entre el grupo formado por el trióxido de azufre y el ácido clorosulfónico es menor que 1.2 y preferentemente alrededor de 1. - - - - -

10.

3.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE PIROSULFATO DE NITROSIL HIDROGENO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de once hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

15.

BARCELONA, - 7 JUL 1964

P.A.

M. Curell Suñol
M. CURELL SUÑOL