

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 24202.

Kl. 12 o, 26/03.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Sposób wytwarzania związków rtęci zawierających krzem.

Zgłoszono 16 stycznia 1935 r.

Udzielono 25 listopada 1936 r.

Pierwszeństwo: 20 stycznia 1934 r. (Niemcy).

Wykryto, że można wytwarzać trudno rozpuszczalne albo prawie nierozpuszczalne związki rtęci wprowadzając w reakcję rozpuszczalne półorganiczne związki rtęci ze zdolnymi do reakcji związkami krzemu.

Jako związki krzemu można stosować kwas krzemowy, jego sole, sole podwójne i związki pochodne, np. związki chlorowcowe. W razie potrzeby można przy tym wytwarzać wolny kwas krzemowy w mieszaninie reakcyjnej przez rozkład krzemianów potasowcowych słabymi kwasami, np. węglowym lub octowym, albo też można stosować kwas krzemowy jako sol albo żel.

Normalnie reakcja odbywa się w obecności rozpuszczalnika albo rozcieńczalnika.

Odpowiednimi półorganicznymi związkami rtęci, t. j. związkami rtęci, w których jedna wartościowość rtęci jest związana bezpośrednio z atomem węgla, są np. sole alkylo-, cykloalkylo-, aralkylo- i arylo-rtęciowe, ich pochodne i produkty podstawienia oraz odpowiednie półorganiczne wodorotlenki lub tlenki rtęci.

Skład chemiczny wytworzonych związków rtęciowo - krzemowych zależy od rodzaju użytych materiałów wyjściowych. Naprzykład, przy użyciu technicznego szkła wodnego złożonego, jak wiadomo, z

dwu-, trój- i czterokrzemianu sodowego należy oczekiwać wytworzenia się odpowiednio złożonego, a więc niezupełnie jednorodnego produktu reakcji. Zawartość rtęci i krzemu w nowych tych związkach daje się wykazać analitycznie.

Nowe te związki rtęci powinny znaleźć zastosowanie do celów farmaceutycznych, do dezynfekcji oraz do zwalczania szkodników, a zwłaszcza jako zaprawa do ziarna siewnego. Przy takim zastosowaniu wytwarzanie nowych tych związków może się również odbywać w ten sposób, iż powstawanie związków rtęciowo-krzemowych zachodzi dopiero pod działaniem wilgoci z gleby albo deszczu na mieszaniny związków rtęciowych i krzemowych użytych jako materiały wyjściowe.

Przykład I. 26,45 części wagowych chlorku etylortęciowego w roztworze alkoholowym zadaje się 17 częściami wagowymi azotanu srebra. Po odsączeniu od wydzielonego chlorku srebra odpędza się alkohol. Pozostały azotan etylortęciowy rozpuszcza się w 200 częściach wagowych wody i miesza z roztworem 40 części wagowych technicznego sodowego szkła wodnego w 50 częściach wagowych wody. Strącony osad odsacza się i suszy. Otrzymany związek rtęci zawierający krzem jest prawie bezbarwny, prawie nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu i nie topnieje przy ogrzaniu do 250°C. Podczas traktowania stężonym kwasem solnym na zimno albo przy krótkim ogrzewaniu rozkład nie następuje. Jeśli natomiast wspomniany związek gotuje się w ciągu kilku godzin ze stężonym kwasem solnym albo w ciągu krótkiego czasu z wodą królewską, to po rozcieńczeniu wodą i przesączeniu otrzymuje się roztwór, który po dodaniu ługu sodowego wydziela żółty tlenek rtęci, a po dodaniu amoniaku i siarczku amonowego daje osad siarczku rtęci.

Przykład II. 15,9 części wagowych octanu metoksy - etylortęciowego rozpu-

szcza się w równej ilości wody i dodaje roztwór 20 części wagowych technicznego szkła wodnego w 25 częściach wagowych wody. Produkt reakcji krzepnie wkrótce na białą prawie stałą masę, którą odsacza się, wymywa dobrze wodą i suszy. Otrzymuje się prawie biały proszek nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu i nietopliwy w 250°C; w ługu sodowym jest on prawie rozpuszczalny dając tylko nieznaczną pozostałość.

Po zalaniu preparatu stężonym kwasem solnym następuje rozkład, przy czym uchodzi etylen, wydziela się kwas krzemowy, a reszta preparatu tworzy roztwór, z którego po rozcieńczeniu wodą można wytrącić tlenek rtęci lub siarczek rtęci za pomocą ługu sodowego względnie amoniaku i siarczku amonowego.

Przykład III. 33,2 części wagowych octanu etoksy-etylortęciowego rozpuszcza się w wodzie i miesza z roztworem 40 części wagowych szkła wodnego w równej ilości wody. Wydzielającą się wkrótce gęstą papkę odsacza się, przemywa wodą i suszy.

Otrzymany produkt jest białym, w wodzie i alkoholu, praktycznie biorąc, nierozpuszczalnym proszkiem, który nie topnieje przy ogrzaniu do 250°C, a w obecności ługu sodowego i stężonego kwasu solnego zachowuje się jak produkt opisany w przykładzie II.

Przykład IV. 15,9 części wagowych octanu oksy - propylo - rtęciowego rozpuszcza się w 40 częściach wagowych wody i zadaje roztworem 20 części wagowych szkła wodnego w 20 częściach wagowych wody. Wydziela się biała papka, którą się odsacza, przemywa wodą i suszy.

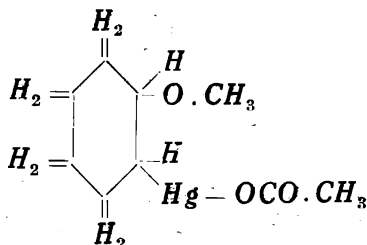
Pod względem chemicznego i fizycznego zachowywania się wobec odczynników produkt ten nie różni się od produktów opisanych w przykładach poprzednich.

Przykład V. 34,6 części wagowych octanu propylooksyetylortęciowego rozpu-

szcza się w 80 częściach wagowych wody i miesza z roztworem 40 części wagowych szkła wodnego w 100 częściach wagowych wody. Wydzielającą się papkę odsącza się, przemycia wodą i suszy.

Właściwości oraz zachowywanie się chemiczne produktu są takie same, jak w przykładach poprzednich.

Jeśli w przykładzie powyższym zamiast octanu propylo - oksy - etylo - rtęciowego zastosuje się 37,2 części wagowych octanu cykloheksanolometyloeterortęciowego o wzorze:

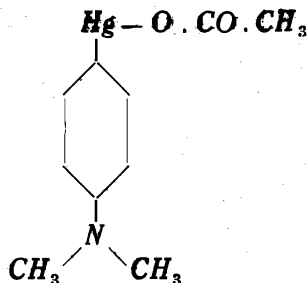


to otrzymuje się biały produkt zawierający rtęć i krzem. Jego właściwości odpowiadają właściwościom produktów uprzednio opisanych.

Przykład VI. 32,85 części wagowych chlorku o - oksyfenylortęciowego ogrzewając rozpuszcza się w 4000 częściach wagowych wody i dodaje roztwór 40 części wagowych szkła wodnego w 100 częściach wagowych wody.

Powstały osad odsącza się, przemycia wodą i suszy. Otrzymuje się produkt prawie bezbarwny, prawie nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, rozpuszczalny zaś w rozcieńczonym ługu sodowym. Podczas ogrzewania do 250°C nie następuje stopienie. Jeśli do alkalicznego roztworu tego związku doda się kwasu solnego, to powstaje osad, a oddzielony przezroczysty przesącz po dodaniu ługu sodowego wydziela żółty tlenek rtęci.

Przykład VII. 25 części wagowych octanu dwumetyloamino - fenyl - rtęciowego o wzorze:



rozpuszcza się w 4 000 częściach wagowych wody i zadaje 25 częściami wagowymi szkła wodnego. Po 24 godzinach wydzielony osad odsącza się, przemycia go i suszy. Otrzymuje się prawie biały proszek nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu, który nie topnieje w temperaturze 250°C.

Jeśli produkt potraktuje się na ciepło pięciokrotną ilością stężonego kwasu solnego, doda wody i przesączy, to otrzymany przezroczysty roztwór po dodaniu ługu sodowego wydziela osad tlenku rtęci.

Przykład VIII. 29,0 części wagowych wodorotlenku etoksyetylortęciowego rozpuszcza się w 100 częściach wagowych wody i dodaje 40 części wagowych szkła wodnego w 200 częściach wagowych wody. Mieszanie otrzymaną nasycę się bezwodnikiem kwasu węglowego i odsącza wytworzony osad, po czym przemycia go wodą i suszy. Otrzymuje się biały nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu proszek, który nie topnieje jeszcze w 250°C.

Jeśli kwas węglowy zastąpi się rozcieńczonym kwasem octowym, to otrzymuje się produkt zawierający rtęć i krzem i wykazujący takie same właściwości.

Przykład IX. 15 części wagowych chlorku metoksyetylortęciowego rozpuszcza się w 300 częściach wagowych wody, następnie dodaje roztwór 20 części wagowych szkła wodnego w 30 częściach wagowych wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem octowym. Po odsączeniu wytworzonego osadu, przemyciu i wysuszeniu otrzymuje się biały proszek nierozpuszczalny prawie

we wszystkich rozpuszczalnikach, który nie topnieje w 250°C.

Przykład X. 12,0 części wagowych wodorotlenku etoksypopylortęciowego rozpuszcza się w 100 częściach wagowych acetonu i chłodząc oraz wstrząsając zadaje się 1,7 części wagowych czterochlorku krzemu. Po kilku godzinach dodaje się 200 części wagowych wody i octanu sodowego, aż odczyn będzie obojętny wobec wskaźnika kongo. Wytrąca się osad zabarwiony żółto-brunatno. Odsącza się go, przemywa wodą i suszy. Otrzymany produkt zawierający krzem i rtęć jest żółto-brunatnym proszkiem nierozpuszczalnym w wodzie, alkoholu, acetonie, ani też w eterze.

Przykład XI. Wodny roztwór 50 części wagowych szkła wodnego wprowadza się do bardzo rozcieńczonego kwasu solnego i przezroczysty roztwór w ciągu kilku dni dializuje się z wodą dopóty, aż w obecności azotanu srebra przestanie się strącać chlorek srebrowy. Zawartość dializatora miesza się w ciągu kilku godzin z 20 częściami wagowymi wodorotlenku metoksyetylortęciowego. Powstały osad odsysa się, przemywa i suszy. Otrzymuje się biały preparat, prawie nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, zawierający rtęć i krzem.

Przykład XII. Jeśli 15,9 części wagowych octanu metoksyetylortęciowego zmiesza się z 450 częściami wagowymi talku i 20 częściami wagowymi szkła wodnego, to otrzymuje się produkt, który po dodaniu wody stanowi mieszaninę wyżej opisanego produktu reakcji octanu metoksyetylortęciowego i szkła wodnego z talkiem. Otrzymaną mieszaninę przed dodaniem wody albo po dodaniu wody można stosować jako środek do bejcowania (zaprławiania) ziarna siewnego. Zamiast talku można również stosować ziemię okrzemkową albo inny odpowiedni materiał obojętny.

Przykład XIII. 221 części wagowych wodorotlenku metoksyetylortęciowego roz-

puszcza się w 400 częściach wagowych acetonu i zadaje roztworem 53 części wagowych bezwodnika kwasu krzemooctowego w czterokrotnej ilości acetonu, przy czym następuje niewielki wzrost temperatury. Po kilkodniowym staniu oddestylowuje się rozpuszczalnik, a pozostałość miesza z wodą. Następnie powstały osad odsącza się, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się prawie bezbarwny proszek nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Podczas ogrzewania z kwasem solnym większa część substancji przechodzi do roztworu, przy czym wydziela się etylen. Z roztworu tego po dodaniu ługu sodowego wydziela się osad żółtego tlenku rtęci, po dodaniu amoniaku i siarczku amonowego — osad czarnego siarczku rtęci.

Jeśli w powyższym przykładzie wodorotlenek metoksyetylortęciowy zastąpi się 255 częściami wagowymi octanu metoksyetylortęciowego pracując poza tym zupełnie tak samo jak poprzednio, to otrzymuje się związek rtęciowokrzemowy, którego fizyczne i chemiczne właściwości są analogiczne do właściwości preparatu opisanego poprzednio.

Przykład XIV. 6,7 części wagowych siarczanu glinowego rozpuszcza się w 10 częściach wagowych wody i zadaje 27 częściami wagowymi szkła wodnego. Wypadającą papkę solną odsącza się, wytwarza z niej zawieszinę w 75 częściach wagowych wody, miesza z roztworem 5 części wagowych octanu metoksyetylortęciowego w równej ilości wody i wstrząsa. Po 12-o godzinnym wstrząsaniu osad odsącza się, przemywa wodą i suszy.

Otrzymany związek rtęciowo-krzemowo-glinowy jest białym proszkiem nierozpuszczalnym w wodzie ani w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład XV. 20 części wagowych siarczanu glinowego rozpuszcza się w 25 częściach wagowych wody, miesza ze stężo-

nym wodnym roztworem 9,5 części wagowych octanu metoksyetylortęciowego, a następnie mieszając dodaje się 15 części wagowych szkła wodnego. Po 24-o godzinnym stanie powstały osad odsąca się i suszy.

Otrzymany preparat rtęciowo-krzemowo-glinowy stanowi biały proszek nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu.

Podczas ogrzewania z kwasem solnym większa część substancji przechodzi do roztworu, z którego po dodaniu amoniaku i siarczku amonowego wydziela się czarny siarczek rtęci.

Przykład XVI. 50 części wagowych glino-krzemianu sodowego, stosowanego jako wymiennicz zasady do zmękczenia wody, wstrząsa się w ciągu 30 godzin z roztworem 12,7 części wagowych octanu metoksyetylortęciowego w 20 częściach wagowych wody. Otrzymany produkt odsąca się, przemywa wodą i suszy.

Powstały preparat rtęciowy zawierający krzem ma barwę zielonkawą i jest prawie nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych.

Jeśli tę substancję potraktuje się kwasem solnym, to część jej przechodzi do roztworu wywiązując gaz; z roztworu tego po dodaniu amoniaku i siarczku amonowego wydziela się czarny siarczek rtęci.

Jeśli w powyższym przykładzie wodny roztwór octanu metoksyetylortęciowego zastąpi się 5 częściami wagowymi chlorku metoksyetylortęciowego rozpuszczonego w 50-o krotnej ilości wody, to otrzymuje się zupełnie analogiczny preparat rtęciowy zawierający krzem.

Przykład XVII. 34,6 części wagowych octanu acetylooksyetylortęciowego rozpuszczonego w 6-cio krotnej ilości wody, miesza się z roztworem 45 części wagowych szkła wodnego w równej ilości wody. Produkt reakcji stanowi gęstą papkę. Odsąca się go, przemywa wodą i suszy. Otrzymany związek rtęciowo-krzemowy stanowi żółta-

wo-biały proszek nierozpuszczalny w wodzie i większości rozpuszczalników organicznych. Podczas ogrzewania do temperatury około 100°C występuje wyraźnie żółknienie, które blednie w wyższej temperaturze, lecz aż do 250°C jeszcze nie następuje stopienie. Jeśli tę substancję potraktuje się kwasem solnym na ciepło, to następuje rozpuszczenie z wydzielaniem kwasu krzemowego. Roztwór w kwasie solnym po dodaniu ługu sodowego wydziela żółty tlenek rtęci.

Przykład XVIII. 20 części wagowych octanu fenylortęciowego rozpuszcza się w 250 częściach wagowych alkoholu i 750 częściach wagowych wody oraz miesza z roztworem 24 części wagowych szkła wodnego w 25 częściach wagowych wody. Wytrąca się gęsty biały osad, który odsąca się po 24 godzinach, przemywa wodą i suszy. Otrzymuje się prawie biały proszek prawie nierozpuszczalny w wodzie i alkoholu; proszek ten ogrzewany z wodą królewską przechodzi do roztworu z wydzielaniem kwasu krzemowego. Z roztworu tego po dodaniu ługu sodowego wydziela się żółty tlenek rtęci.

Przykład XIX. Do roztworu 20 części wagowych siarczanu metoksyetylortęciowego w 60 częściach wagowych wody dodaje się w temperaturze pokojowej dobrze mieszając najpierw roztwór 40 części wagowych siarczanu glinowego w 100 częściach wagowych wody, a następnie 30 części wagowych szkła wodnego. Po jednodniowym mieszanii powstały osad odsąca się i suszy. Nowy ten związek stanowi biały proszek nierozpuszczalny w wodzie ani w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych.

Przykład XX. Do mieszaniny 22 części wagowych tlenu rtęci, 200 części wagowych wody i 6,5 części wagowych lodowatego kwasu octowego wprowadza się mieszając w zwykłej temperaturze etylen dopóty, aż tlenek rtęci prawie całkowicie

przejdzie do roztworu. Następnie, dobrze mieszając dodaje się roztwór 40 części wagowych szkła wodnego w 200 częściach wagowych wody. Wkrótce wydzieli się bezbarwna papka, którą się przemywa wodą, a następnie suszy. Otrzymany produkt jest białym proszkiem nierozpuszczalnym, praktycznie biorąc, w wodzie i w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się on natomiast w ługu sodowym wykazując właściwości podobne do właściwości związków otrzymanych według przykładów I — V.

Przykład XXI. Wytwarza się zawiesinę z roztworu 400 części wagowych metanolu i 30 części wagowych lodowatego kwasu octowego oraz 44 części wagowych tlenku rtęci. Do tej zawiesiny energicznie mieszając dodaje się roztwór 80 części wagowych technicznego sodowego szkła wodnego w 200 częściach wagowych wody. Tworzy się biała papka z czerwono-brunatnymi cząstkami tlenku rtęci. Dobrze mieszając w temperaturze pokojowej przepuszcza się przez tę zawiesinę w ciągu około 4 godzin powolny strumień etylenu dopóty, aż zniknie czerwono-brunatny tlenek rtęci. Otrzymany produkt odsącza się i suszy.

Nowy ten produkt jest prawie białym proszkiem nierozpuszczalnym, praktycznie biorąc, w wodzie i zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, natomiast jest on w znacznym stopniu rozpuszczalny w ługu sodowym bez jakiegokolwiek wydzielania tlenku rtęci. Po zadaniu roztworem siarczku amonowego dopiero po pewnym czasie tworzy się czarny siarczek rtęci. Po załaniu produktu kwasem solnym, a zwłaszcza przy następującym potem ogrzewaniu, produkt w znacznym stopniu przechodzi do roztworu z wydzieleniem etylenu. Z tego roztworu natychmiast po dodaniu ługu sodowego wydzieli się tlenek rtęci, a po dodaniu siarczku amonowego — siarczek rtęci.

Związki chemiczne podobnie zachowujące się otrzymuje się stosując zamiast etylenu inne związki organiczne o czynnym etylenowym wiązaniu podwójnym albo zamiast metanolu — inny alkohol albo wodę. Zamiast sodowego szkła wodnego można stosować również inne rozpuszczalne i nierozpuszczalne związki krzemu.

Przykład XXII. Do roztworu 32 części wagowych octanu rtęciowego w 200 częściach wagowych wody dodaje się roztwór 40 części wagowych technicznego potasowego szkła wodnego w 100 częściach wagowych wody. Powstała gęsta żółta pasta rozrabia się dobrze z 500 częściami wagowymi etanolu i do tej zawiesiny dopóty się wprowadza etylen gazowy, aż zawiesina zupełnie zbieleje. Po odsączeniu i wysuszeniu otrzymuje się produkt końcowy, który w swych właściwościach jest podobny całkowicie do produktu otrzymanego według przykładu. XX.

Przykład XXIII. Miesza się roztwory 48 części wagowych octanu rtęciowego w 300 częściach wagowych wody i 60 części wagowych technicznego sodowego szkła wodnego w 300 częściach wagowych wody z 400 częściami wagowymi etanolu. Do wytworzonej żółtawej masy dobrze mieszając dodaje się roztworu 20 części wagowych fenolu w 30 częściach wagowych etanolu. Mieszaninę dobrze mieszając utrzymuje się w ciągu 6 godzin w temperaturze około 100°C, po ostygnięciu odsącza się prawie zupełnie zbiały produkt reakcji, przemywa go gorącym alkoholem dobrze mieszając w celu usunięcia ewentualnie niezmienionego fenolu i suszy.

Nowy ten związek jest białym proszkiem nierozpuszczalnym, praktycznie biorąc, w wodzie i zwykłych rozpuszczalnikach organicznych. Jego zawiesina w wodzie ulega w znacznym stopniu rozpuszczeniu w ługu sodowym bez wydzielania tlenku rtęci; po zadaniu siarczkiem amonu bardzo powoli barwi się ona na brunatno, a

następnie na czarno. Podczas ogrzewania z kwasem solnym odszczepia się fenol. Z roztworu produktu reakcji w kwasach po zadaniu ługiem sodowym strąca się natychmiast tlenek rtęci, a po zadaniu siarczkiem amonu strąca się natychmiast siarczek rtęci.

Zamiast fenolu można również stosować podstawione fenole, a zamiast octanu rtęciowego również inne sole rtęci albo także tlenek rtęci.

Zastrzeżenie patentowe.

Sposób wytwarzania związków rtęci zawierających krzem, znamieny tym, że rozpuszczalne półorganiczne związki rtęci wprowadza się w reakcję ze zdolnymi do reakcji związkami krzemu.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.