

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 45 (7).

IZDAN 1 APRILA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12227

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen I. G. Werk, Nemačka.

Postupak za izradu živinih jedinjenja, koja sadrže silicijum.

Prijava od 18 januara 1935.

Važi od 1 aprila 1935.

Traženo pravo prvenstva od 20 januara 1934 (Nemačka).

Ustanovljeno je, da se mogu dobiti teško rastvorljiva ili skoro nerastvorljiva jedinjenja žive, ako se dovedu u reakciju metalo-organska jedinjenja žive sa silicijevim jedinjenjima, sposobnim za reakciju.

Izrada pomenutih jedinjenja žive, može se vršiti na taj način, što se dovede u reakciju rastvorljiva metalo-organska živina jedinjenja sa silicijevim jedinjenjima, sposobnim za reakciju, kao što su silicijeva kiselina, njene soli, dvostruke soli, i derivati na pr. halogenika jedinjenja. Pri ovome se može u slučaju potrebe stvoriti u reakcionoj mešavini slobodna silicijeva kiselina pomoću razlaganja na pr. alkalijevih silikata sa slabim kiselinama kao što su na pr. ugljena ili sirćetna kiselina, ili se može silicijeva kiselina upotrebiti kao sol ili gel. Ako se radi na normalan način, reakcija se vrši u prisustvu nekog sredstva za rastvaranje ili razređivanje.

Za ovaj postupak pogodna metalo-organska jedinjenja žive, t. j. jedinjenja žive kod kojih je jedna valencija žive direktno vezana na ugljenikov atom sledeća su: alkilcikloalkil-, aralkil-, i aril-živine soli, njihovi derivati i supstitucionni proizvodi i odgovarajući metalo-organski živini hidroksidi, odn. oksidi.

Hemijski sastav novih organskih živinocilicijumovih jedinjenja nije utvrđen u pojedinostima sa sigurnošću i on je uvek zavisan od prirode upotrebljenog ishodnog materijala. Tako se na pr. pri upotrebi tehničkog

vodenog stakla, koje se kao što je poznato sastoji od natrijevog di-, tri- i tetrasilikata, može očekivati stvaranje jednog reakcionog proizvoda, odgovarajućeg, dakle ne sasvim podjednagog sastava. Sadržina žive i silicijuma novih jedinjenja mogu se dokazati analitički.

Nova jedinjenja žive namenjena su farmaceutskim svrhama, dezinfekciji i borbi protiv štetočina, a naročito treba da posluže kao dezinfekciono sredstvo za semenje. Kod takve upotrebe može se izrada novih jedinjenja vršiti i tako, da se učini da se stvaraju živino-silicijeva jedinjenja pomoću dejstva zemljane vlage ili kiše na mešavine živinih i silicijevih jedinjenja, koja se upotrebljuju kao ishodni materijal.

Primer 1.

Na 26.45 tež. delova etil živinog hlorida u alkoholnom rastvoru, doda se 17 tež. delova srebrnog nitrata. Staloženi srebrni hlorid se ocedi i alkohol se otpari. Preostali etil-živin nitrat rastvara se u 200 tež. delova vode i zatim se meša sa rastvorom od 40 tež. delova tehničkog natrijevog vodenog stakla u 50 tež. delova vode. Izlučeni talog se ocedi i osuši. Dobiveno živino jedinjenje, koje sadrži silicijum, skoro je bezbojno, skoro nerastvorljivo u vodi i u alkoholu i ne topi se pri zagrevanju do 250°C, Pri obradi sa hladnom koncentrisanom hlo-

rovodoničnom kiselinom, ili pri kratkom zagrevanju ne nastupa raspadanje. Naprotiv, ako se kuva duže vremena sa koncentrisanom hlorovodoničnom kiselinom, ili kratko vreme sa carskom vodom onda se po razređivanju sa vodom i po filtrisanju dobija jedan rastvor, koji pri dodatku natrijeve lužine taloži žuti živin oksid, a pri dodatku amonijaka i amonijevog sulfida daje talog živinog sulfida.

Primer 2.

15.9 tež. delova metoksietil-živinog acetata rastvori se u istoj količini vode i tome se doda rastvor od 20 tež. delova tehničkog vodenog stakla u 25 tež. delova vode. Reakcioni proizvod ščvršnjava se uskoro u jednu belu skoro potpuno čvrstu masu. Zatim se cedi, ispira dobro vodom i suši. Dobiva se skoro beo prašak, koji je nerastvorljiv u vodi i alkoholu i ne topi se do 250°C, a skoro je rastvorljiv u natrijevoj lužini.

Pri prelivanju preparata sa koncentrisanom hlorovodoničnom kiselinom nastupa raspadanje, pri čemu odilazi etilen, silicijeva kiselina se taloži a ostatak stvara jedan rastvor iz koga se može po razređivanju sa vodom staložiti pomoću natrijeve lužine, od amonijaka i amonijevog sulfida živin hidroksid, odn. živin sulfid.

Primer 3.

33.2 tež. dela etoksietil-živinog acetata rastvori se u vodi i pomeša se sa jednim rastvorom od 40 tež. delova vodenog stakla u istoj količini vode. Gusta kaša, koja se pritom taloži ocedi se, ispere sa vodom i suši se.

Dobiveni proizvod predstavlja beo prašak, u vodi i alkoholu praktički nerastvorljiv, koji se pri zagrevanju do 250°C ne topi i ponaša se prema natrijevoj lužini i koncentrisanoj hlorovodoničnoj kiselini, kao i proizvod, koji je opisan u primeru 2.

Primer 4.

Rastvoru od 15.9 tež. delova oksipropil-živinog acetata u 40 tež. delova vode, dodaje se rastvor od 20 tež. delova vodenog stakla u 20 tež. delova vode. Taložuje se bela kaša, koja se oceduje ispira vodom i suši.

U svom fizičkom i hemiskom ponašanju prema reagencijama proizvod je sličan proizvodima opisanim u prethodnim primerima,

Primer 5.

34.6 tež. delova propiloksietil-živinog acetata rastvori se u 80 tež. delova vode i pomeša se sa rastvorom od 40 tež. delova vodenog stakla u 100 tež. delova vode. Staložena kaša se ocedi, ispira vodom i suši.

Svojstva i hemisko ponašanje proizvoda isti se, kao i u prethodnim primerima.

Ako se u gornjem primeru umesto propiloksietil-živinog acetata upotrebi 37.2 tež. delova cikloheksanolmetileter-živinog acetata, onda se dobija beo proizvod, koji sadrži živu i silicijum. Svojstva odgovaraju onima, napred opisanih proizvoda.

Primer 6.

32.85 tež. delova o-oksifenil-živinog hlorida rastvori se uz zagrevanje u 4000 tež. delova vode i tome se doda rastvor od 40 tež. delova vodenog stakla u 100 tež. delova vode. Stvoreni talog ocedi se, ispere vodom i osuši. Dobija se skoro bezbojan proizvod, koji je u vodi i u alkoholu skoro nerastvorljiv, a rastvorljiv je u razređenoj natrijevoj lužini. Pri zagrevanju do 250°C ne topi se. Ako se jednom alkalnom rastvoru ovog jedinjenja doda hlorovodonična kiselina, onda se stvara jedan talog. Iz odvojenog bistrog filtrata, taloži se pri dodatku natrijeve lužine žuti živin oksid.

Primer 7.

25 tež. delova dimetilaniin-živinog acetata rastvori se u 4000 tež. delova vode i tome se doda 25 tež. delova vodenog stakla. Posle 24 časa osedi se stvoreni talog, ispere i osuši. Dobija se skoro beo prašak, nerastvorljiv u vodi i alkoholu, koji se ne topi do 250°C.

Ako se proizvod obrađuje u toploti sa petostrukom količinom koncentrisane hlorovodonične kiseline, ako se doda voda i zatim odfiltriše, onda se iz dobivenog bistrog rastvora pri dodatku natrijeve lužine dobija talog živinog oksida.

Primer 8.

29.0 tež. delova etoksietil-živinog hidroksida rastvori se u 100 tež. delova vode i tome se doda rastvor od 40 tež. delova vodenog stakla u 200 tež. delova vode. Mešavina se zasićuje ugljenom kiselinom i stvoreni talog se ocedi, propere vodom i osuši. Dobija se beo prašak, nerastvorljiv u vodi i alkoholu, koji se ne topi do 250°C.

Ako se ugljena kiselina zameni razređenom sirćetnom kiselinom, onda se dobija proizvod, koji sadrži silicijum i živu, a koji ima već opisana svojstva.

Primer 9.

15.0 tež. delova metoksietil-živinog hlorida rastvori se u 300 delova vode, zatim se tome dodaje jedan rastvor od 20 tež. delova vodenog stakla u 30 tež. delova vodenog stakla u 30 tež. delova vode, a potom se zakiseli sa razređenom sirćetnom kiselinom. Posle ocedivanja, ispiranja i sušenja stvorenog taloga dobija se beo prašak, skoro u svim rastvornim sredstvima nerastvorljiv, koji se ne topi do 250°C.

Primer 10.

12.0 tež. delova etoksipropil-živinog hidroksida rastvori se u 100 tež. delova acetona i tome se doda uz hlađenje i mućkanje 1.7 tež. delova silicijevog tetrahlorida. Posle nekoliko časova dodaje se 200 tež. delova vode i natrijevog acetata dok reakcija ne postane neutralna na kongo. Pri tome ispada jedan slabo žuto-mrko obojen talog, koji se oceduje, ispira vodom i suši. Proizvod, koji sadrži silicijum i živu pretstavlja jedan žuto-mrki prašak, koji je nerastvorljiv u vodi, alkoholu, acetonu i etru.

Primer 11.

Vodeni rastvor od 50 tež. delova vodenog stakla sipa se u jako razređenu hlorovodoničnu kiselinu i bistri rastvor se u toku od nekoliko dana dializira sa vodom sve dok se sa srebrnim nitratom ne taloži srebrni hlorid. Zatim se sadržina dializatora meša za vreme od nekoliko časova sa 28 tež. delova metoksietil-živinog hidroksida. Potom se oceduje, ispira i suši. Dobija se beo preparat, koji sadrži silicijum i živu a skoro je nerastvorljiv u vodi i u organskim rastvornim sredstvima.

Primer 12.

Ako se 15.9 tež. delova metoksietil-živinog acetata pomeša se sa 450 tež. delova talkuma i sa 20 tež. delova vodenog stakla, dobija se proizvod, koji pri dodatku vode pretstavlja jednu mešavinu gore opisanog reakcionog proizvoda od metoksietil-živinog acetata i talkuma sa vodenim staklom. Dobivena mešavina može se pre ili posle do-

datka vode, upotrebiti kao sredstvo za dezinfekciju semenja. Mesto talkuma može upotrebiti i infuzorska zemlja, ili neki drugi odgovarajući inertni materijal.

Primer 13.

Rastvoru od 221 tež. dela metoksietil-živinog hidroksida u 400 tež. delova acetona, dodaje se rastvor od 53 tež. dela anhidrita silicijum-sirćetne kiseline u četvorostrukoj količini acetona, pri čemu nastupa malo povišenje temperature. Posle višednevnog stajanja, oddestiliše se rastvorno sredstvo, a ostatak se razmeša sa vodom. Zatim se oceduje, ispira vodom i suši. Dobiva se skoro beo prašak, koji je nerastvorljiv u vodi i organskim rastvornim sredstvima. Pri zagrevanju sa hlorovodoničnom kiselinom, rastvara se veći deo supstance uz razvijanje etilena. Taj rastvor daje po dodatku natrijeve lužine talog žutog živinog oksida, a po dodatku amonijaka i amonijevog sulfida talog crnog živinog sulfida.

Ako se zameni u ovom primeru metoksietil-živin hidroksid sa 255 tež. delova metoksietil-živinog acetata, a inače se postupa kao što je gore opisano, onda se stvara jedno jedinjenje žive i silicijuma, čija su fizička i hemiska svojstva analogna napred opisanom preparatu.

Primer 14.

6.7 tež. delova aluminijevog sulfata, rastvori se u 10 tež. delova vode i tom rastvoru se doda 27 tež. delova vodenog stakla. Staložena sona kaša ocedi se, suspenduje se u 75 tež. delova vode i pomeša se i mućka sa jednim rastvorom od 5 tež. delova metoksietil-živinog acetata u istoj količini vode. Posle dvanaestčasovnog mućkanja oceduje se, ispira vodom i suši.

Dobiveno jedinjenje žive-silicijuma-aluminijuma, pretstavlja jedan beo prašak, nerastvorljiv u vodi i u uobičajenim organskim rastvornim sredstvima.

Primer 15.

20.0 tež. delova aluminijevog sulfata rastvori se u 25 tež. delova vode, pomeša se sa koncentrisanim vodenim rastvorom od 9.5 tež. delova metoksietil-živinog acetata i tome se zatim doda 15 tež. delova vodenog stakla. Posle 24-časovnog stajanja, oceduje se i suši.

Dobiveni preparat žive-silicijum-aluminijuma pretstavlja jedan beo prašak, nerastvorljiv u vodi i alkoholu.

Pri zagrevanju sa hlorovodoničnom kiselinom, rastvara se supstanca većim delom. Po dodatku amonijaka i amonijevog sulfida u rastvor, taloži se crni živin sulfid.

Primer 16.

50 tež. delova nekog natrijum-aluminijevog silikata kao što je onaj koji se upotrebljuje kao izmenjivač baza pri omekšavanju vode, mučka se u toku od 30 časova sa jednim rastvorom od 12.7 tež. delova metoksietil-živinog acetata u 20 tež. delova vode. Zatim se oceduje, ispira vodom i suši.

Dobiveni živin preparat, koji sadrži silicijum, zelenkaste je boje i skoro je nerastvorljiv u vodi i organskim rastvornim sredstvima.

Ako se supstanca obrađuje hlorovodoničnom kiselinom, onda se jedan deo rastvara uz razvijanje gasa. Po dodatku amonijaka i amonijevog sulfida taloži se iz tog rastvora crni živin sulfid.

Ako se u gornjem primeru zameni vodeni rastvor metoksi-etil-živinog acetata sa 5 tež. delova metoksietil-živinog hlorida rastvorenih u pedesetstrukoj količini vode, dobiva se potpuno analogan živin preparat, koji sadrži silicijum.

Primer 17.

34.6 tež. delova acetiloksietil-živinog acetata rastvorenih u šestostrukoj količini vode, pomeša se sa jednim rastvorom od 45 tež. delova vodenog stakla u istoj količini vode. Od reakcionog proizvoda nastaje jedna gusta kaša, koja se oceduje, ispira vodom i suši. Dobijeno jedinjenje žive-silicijuma predstavlja jedan žućkasto beli prašak, koji je nerastvorljiv u vodi i u većini organskih rastvornih sredstava. Pri zagrevanju nastupa kod oko 100°C izrazito žuto obojenje, koje bleđi pri višoj temperaturi. Topljenje ne nastupa do 250°C. Ako se supstanca obrađuje u toploti sa hlorovodoničnom kiselinom, onda se vrši rastvaranje uz taloženje silicijeve kiseline. Iz tog rastvora hlorovodonične kiseline, taloži se po dodatku natrijeve lužine, žuti živin oksid.

Primer 18.

20 tež. delova fenil-živinog acetata, rastvori se u 250 tež. delova alkohola i 750 tež. delova vode i pomeša se sa jednim rastvorom od 24 tež. delova vodenog stakla u 25 tež. delova vode. Pri tome ispada gust beo talog, koji se posle 24 časa oceduje,

ispira vodom i suši. Dobija se skoro beo prašak, nerastvorljiv u vodi i alkoholu, koji se pri zagrevanju sa carskom vodom rastvara, taložeći silicijevu kiselinu. Po dodatku natrijeve lužine u taj rastvor, taloži se žuti živin oksid.

Primer 19.

U jedan rastvor od 20 tež. delova metoksietil-živinog sulfata u 60 tež. delova vode, dodaje se pri sobnoj temperaturi, uz dobro mešanje, prvo jedan rastvor od 40 tež. delova aluminijevog sulfata u 100 tež. delova vode, a zatim 30 tež. delova vodenog stakla. Posle jednodnevnog mešanja oceduje se dobiveni talog i suši se. Novo jedinjenje predstavlja beo prašak, koji je nerastvorljiv u vodi i uobičajenim organskim rastvornim sredstvima.

Primer 20.

U jednu mešavinu od 22 tež. delova živinog oksida, 200 tež. delova vode i 6.5 tež. delova ledenog sirćeta, uvodi se uz mešanje pri običnoj temperaturi tako dugo etilen dok se nije živin oksid skoro potpuno rastvorio. Zatim se uz dobro mešanje dodaje rastvor od 40 tež. delova vodenog stakla u 200 tež. delova vode. Uskoro zatim taloži se jedna bela kaša, koja se ispira vodom a zatim suši. Tako dobiveni proizvod predstavlja jedan beo prašak, koji u vodi i uobičajenim organskim i rastvornim sredstvima praktički nerastvorljiv, dok je u natrijevoj lužini rastvorljiv i ima svojstva slična svojstvima jedinjenja dobivenih prema primerima 1—5.

Primer 21.

U jedan rastvor od 400 tež. delova metanola (metilalkohola) i 30 tež. delova ledenog sirćeta, dobro se suspenduje 44 tež. dela živinog oksida i u tu suspenziju dodaje se uz živahno mešanje rastvor od 80 tež. delova tehničkog natrijevog vodenog stakla u 200 tež. delova vode. Stvara se jedna bela kaša izmešana sa crveno-mrkim delićima živinog oksida. Zatim se dobro mešajući sprovodi kroz suspenziju, pri sobnoj temperaturi u toku od oko 4 časa, spora struja etilena, dok ne iščezne sav živin oksid. Zatim se oceduje i suši.

Novi proizvod predstavlja jedan skoro beo prašak koji je u vodi i uobičajenim organskim rastvornim sredstvima praktički nerastvorljiv, dok se naprotiv u natrijevoj luži-

ni dalekosežno rastvara ne taložeći živin oksid. Pri dodavanju rastvora amonijevog sulfida stvara se tek posle izvesnog vremena crni živin sulfid. Po prelivanju proizvoda sa hlorovodoničnom kiselinom, a naročito pri potonjem zagrevanju, rastvara se isti dalekosežno uz razvijanje etilena. Iz takvog rastvora reakcionog produkta taloži se po dodatku natrijeve lužine odmah živin oksid, a po dodatku amonijevog sulfida, taloži se odmah živin sulfid.

Jedinjenje sličnog hemiskog ponašanja dobivaju se, kada se mesto etilena, upotrebljuju druga organska jedinjenja sa etilenskom dvostrukom vezom sposobnom za reakciju, ili mesto metanola upotrebljuje neki drugi alkohol ili čak samo voda. Mesto natrijevog vodenog stakla, mogu se upotrebiti i druga rastvorljiva ili nerastvorljiva silicijeva jedinjenja.

Primer 22.

U jedan rastvor od 32 tež. dela merkuri-acetata u 200 tež. delova vode, sipa se jedan rastvor od 40 tež. delova tehničkog kalijevog vodenog stakla u 100 tež. delova vode. Stvorena gusta, žuta kaša razmeša se dobro sa 500 tež. delova etanola i u tu suspenziju se pri sobnoj temperaturi uvodi tako dugo etilenski gas, dok suspenzija nije postala potpuno bela. Posle ocedivanja i sušenja dobiva se krajnji proizvod, koji ima jednaka svojstva sa onim iz primera 21.

Primer 23.

Rastvori od 48 tež. delova merkuri-acetata u 300 tež. delova vode i 60 tež. delova

tehničkog natrijevog vodenog stakla u 300 tež. delova vode, pomešaju se sa 400 tež. delova etanola. Stvorenoj žućkastoj masi dodaje se uz dobro mešanje jedan rastvor od 20 tež. delova fenola u 30 tež. delova etanola. Reakciona mešavina drži se uz dobro mešanje u toku od 6 časova na oko 100°C zatim se po hlađenju oceduje potpuno beleli reakcioni proizvod, ispira se da bi odstranio eventualno nepretvoreni fenol mešajući sa vrućim alkoholom i suši se.

Novo jedinjenje predstavlja beo prašak, koji je u vodi u običajenim organskim rastvornim sredstvima praktički nerastvorljiv. Njegova vodena suspenzija dalekosežno se rastvara u natrijevoj lužini, bez taloženja živinog oksida. Pri dodavanju amonijevog sulfida bojadiše se ista i postaje vrlo polagan mrka, a docnije crna. Pri zagrevanju sa hlorovodoničnom kiselinom, odvaja se fenol. Iz rastvora reakcionog proizvoda u kiselinama, taloži se pri dodavanju natrijeve lužine odmah živin oksid, a pri dodavanju amonijevog sulfida odmah živin sulfid.

Mesto fenola mogu se upotrebiti i supstituisani fenoli, a mesto merkuri-acetata i druge živine soli kao i živin oksid.

Patentni zahtevi:

1.) Postupak za izradu živinih jedinjenja, koja sadrže silicijum, naznačen time, što se rastvorljiva metalo-organska živina jedinjenja dovode u reakciju sa silicijevim jedinjenjima sposobnim za reakciju.

2.) Sredstvo za uništavanje štetočina, naročito za dezinfikovanje (bajcovanje) semenja, naznačeno time, što sadrži kao dejstvujući sastojak metalo-organska živina jedinjenja, koja sadrže silicijum.

