

Tablica 2. Własności badanych preparatów

Nr prepa- ratu	Pozorna gęstość względna	Szybkość sączenia (w sek)	Objętość sedyment. (w ml)	Trawienia w 0,5 n H ₂ SO ₄			Alkaliczność	Barwa preparatów							
				% Cr ₂ O ₃				udział barwy zasadniczej			nazwa wizualna barwy				
								%H ₂ O			z odczytu			po przeliczeniu	
				nie- rozp.	rozp.	czerw.					żółty	nieb.	szary	żółty	nieb.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
1	1,64	183,75	4,6	83,10	16,90	44,20	0,0	0,7	1,5	3,5	0,7	0,8	2,8	0,7 0,8 2,0 szaro-zielono-niebieski	
2	1,58	305,80	2,0	85,30	14,70	47,40	0,4	0,4	1,8	4,1	0,4	1,4	3,7	0,4 1,4 2,3 szaro-zielono-niebieski	
3	1,33	28,80	1,8	80,00	20,00	42,00	0,3	0,4	1,6	4,5	0,4	1,2	4,1	0,4 1,2 2,9 szaro-zielono-niebieski	
4	1,75	91,00	2,0	91,70	8,30	46,60	0,4	1,1	3,1	5,4	1,1	2,0	4,3	1,1 2,0 2,3 szaro-zielono-niebieski	
5	2,72	6,20	3,5	94,90	5,10	45,80	0,2	1,6	3,8	5,8	1,6	2,2	4,2	1,6 2,0 2,2 szaro-zielono-niebieski	
6	1,23	27,20	3,0	81,00	19,00	47,40	0,4	1,6	4,0	6,5	1,6	2,4	4,9	1,6 2,4 2,5 szaro-niebiesko-zielony	
7	1,33	27,99	3,0	91,50	8,50	48,00	0,6	0,8	1,9	4,2	0,8	1,1	3,4	0,8 1,1 3,4 szaro-zielono-niebieski	
8	1,23	48,00	3,2	80,90	19,10	44,40	0,5	0,6	1,5	3,0	0,6	0,9	2,4	0,6 0,9 1,5 szaro-zielono-niebieski	
9	1,18	44,70	3,6	74,70	25,60	46,00	0,4	0,8	2,4	4,8	0,8	1,6	4,0	0,8 1,6 2,4 szaro-zielono-niebieski	
10	1,64	25,00	2,8	85,00	15,00	49,40	0,3	3,1	6,1	8,0	3,1	3,0	4,9	1,8 3,0 3,1 niebiesko-zielono-szary	
11	1,82	110,47	3,6	95,70	4,30	44,80	0,2	0,7	2,1	4,2	0,7	1,4	3,5	0,7 1,4 2,1 szaro-zielono-niebieski	
12	1,29	36,76	2,0	91,10	8,90	45,80	0,4	0,3	1,4	3,9	0,3	1,1	3,6	0,3 1,1 2,5 szaro-zielono-niebieski	
13	1,07	602,00	3,1	94,80	5,20	42,20	1,0	0,2	2,5	5,5	0,2	2,3	5,3	0,2 2,3 3,0 szaro-zielono-niebieski	
14	1,00	552,00	2,8	98,90	1,10	44,80	0,4	—	1,9	4,6	—	1,9	4,6	1,9 5,3 zielono-niebieski	
15	1,34	20,80	3,1	92,10	7,90	38,80	0,2	0,9	2,1	4,0	0,9	1,2	3,1	0,9 1,2 1,9 szaro-zielono-niebieski	

Objaśnienia: — pozorna gęstość preparatu nr 14 (kolum. 2) przyjętego za jednostkę wynosi 0,408,

— czas osiadanania (kolum. 4) wynosił 24 godziny,

— warunki trawień (rozpuszczalności w 0,5 n H₂SO₄ kolum. 5—7) 0,2 g substancji, 100 ml H₂SO₄, 30 min. w temp. wrzenia,

— alkaliczność podano w mg NaOH/1 g substancji; wobec fenoloftaleiny — wszystkie próby bezbarwne,

— preparat nr 15 jest wzorcowym preparatem FOCh Gliwice.

Omawiane wodorotlenki chromowe mają duże znaczenie przemysłowe.

Panu Profesorowi Doktorowi Alfonsowi Krausemu, kierownikowi Katedry Zespołowej Chemii Nieorganicznej UAM serdecznie dziękujemy za stworzenie warunków, umożliwiających wykonanie niniejszej pracy.

Otrzymano 1.IV.59

Краткое изложение

Статья посвящена изучению влияния экспериментальных условий на цвет и качество (дисперсия, старение)

гидроокисей хрома, полученных из фиалкового сульфата хрома Cr₂(SO₄)₃ · 18H₂O и гидроокиси натрия NaOH.

Summary

The influence has been examined of experimental conditions on the colour and the quality (dispersion, ageing) of chromic hydroxides prepared from the violet chromic sulphate Cr₂(SO₄)₃ · 18H₂O and sodium hydroxide.

Literatura

1. A. Krause, S. Kotkowski, *Roczniki Chem.*, 30, 11 (1956).
2. M. Kranz, *Przem. Chem.*, 36, 171 (1957).
3. F. Haber, *Ber.* 55, 1717 (1922); *Naturwiss.*, 13, 1007 (1925).

O możliwości udoskonalenia produkcji trotylu

Tadeusz Urbański, Juliusz Hackel, Stanisław Mortka, Kazimiera Szyk-Lewańska, Tadeusz Ślebodziński i Wiesław Witek

Katedra Technologii Organicznej
II Politechniki,
Warszawa

Opisano próbę udoskonalenia metody otrzymywania trotylu, która polega na tym, że toluen nitruje się mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego, a następnie tak otrzymany nitrotoluen, nie zawierający ucale lub zawierający tylko ślady izomeru meta, nitruje się w dalszym ciągu znanymi metodami do dwu o następnie trójnitrotoluen. W ten sposób otrzymany trotyl surowy odznacza się czystością znacznie większą niż trotyl otrzymany sposobami dotychczas stosowanymi, tak że do pewnych celów nie będzie wymagał dodatkowego oczyszczania.

Zwykła metoda nitrowania toluenu do trójnitrotoluen polegająca na stosowaniu mieszanin nitrujących, w skład których wchodzi stężony kwas azotowy i siarkowy, prowadzi do utworzenia 4—5 niesymetrycznych izomerów towarzyszących głównemu produktowi — 2,4,6-trójnitrotoluenowi.

Wiadomo, że do oczyszczania trotylu, w celu podniesienia jego jakości, konieczne jest usunięcie większej części niesymetrycznych izomerów. Stosowane dawniej metody krystalizacji nie mają obecnie zastosowania ze względu na koszty

instalacji i prowadzenia samego procesu oraz niebezpieczeństwo manipulowania dużymi ilościami lotnych i łatwopalnych rozpuszczalników (alkohol, aceton).

Ostatnio ukazały się patenty proponujące oczyszczanie surowego trotylu przez krystalizację z 55—68-procentowego kwasu azotowego¹⁾, albo z odpadkowego kwasu azotowego²⁾.

Nie wydaje się, aby metody te były lepsze od stosowanego obecnie sposobu oczyszczania TNT przez działanie roztworem siarczyny sodu (metody „siarczynowania”).

Metoda siarczynowania, mimo swych zalet, ma również wady, które występują szczególnie przy produkcji TNT w dużej skali. Wadą taką jest nagromadzenie się dużej ilości ścieków, z których nie można usunąć łatwo rozpuszczalnych soli sodowych kwasów nitrotoluenosulfonowych.

Ścieki te są toksyczne szczególnie dla planktonu i ryb. Usunięcie z nich toksycznych składników napotyka na duże trudności. O tym jak trudne jest to zadanie świadczy pogląd, wypowiedziany przez fachowców niemieckich³⁾, że jedynym sposobem unieszkodliwienia ścieków siarczynowych jest odparowanie wody i niszczenie stałej pozostałości. Oczywiście sposób taki pociągałby za sobą duże koszty inwestycyjne z jednoczesnym zwiększeniem kosztów produkcji.

Toteż zrozumiałe jest, że w ostatnich czasach wyłania się problem otrzymywania trotylu metodami, gwarantującymi z jednej strony wysoką jakość produktu, a z drugiej — wykluczającymi trudności związane z toksycznością ścieków.

Jak wiadomo, źródłem tworzenia się niesymetrycznych izomerów trójnitrotoluenu jest m-nitrotoluen. Oczywiście niepożądany izomer można by usunąć z surowego nitrotoluenu metodami fizycznymi przez frakcjonowaną destylację lub wyrażanie, jednak metody takie są zbyt kosztowne.

Trudności techniczne i ekonomiczne widoczne są już z samego porównania temperatur krzepnięcia i wrzenia trzech izomerycznych nitrotoluenów:

	Temperatura krzepnięcia w °C	Temperatura wrzenia w °C
orto	-10,5 i -4,1	222
meta	+16	230
para	+52	238

Rozdzielanie izomerów metodami fizycznymi może się opłacić tylko wówczas, gdy głównym jego celem będzie wyodrębnienie m-nitrotoluenu, substancji wyjściowej do otrzymania m-toluidyny. Zapotrzebowanie jednak na m-toluidynę jest nieznaczne i można uzasadnić celowość tylko niewielkiej instalacji do wydzielenia m-nitrotoluenu, o wiele mniejszej niż byłaby potrzebna do produkcji trotylu. Z tych względów autorzy pracy niniejszej postanowili przeprowadzić próby nad możliwością otrzymywania trotylu metodą, która wykluczałaby tworzenie się m-nitrotoluenu w pierwszym stadium nitrowania. Do tego celu wykorzystali spostrzeżenia zanotowane przez Picteta i Khotinskiego⁴⁾, dotyczące nitrowania toluenu mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego.

Według tych autorów produkt nitrowania składa się z 88% o-nitrotoluenu i 12% p-nitrotoluenu, a więc jest wolny od m-nitrotoluenu. Pictet i Khotinsky nie podają jednak szczegółów eksperymentalnych nitrowania, sposobu analizowania produktu itp. Dlatego też autorzy pracy niniejszej uważali za konieczne powtórzenie wspomnianej pracy, ustalenie parametrów nitrowania i określenie składu produktu.

W dalszym ciągu surowy nitrotoluen otrzymany metodą Picteta i Khotinskiego był poddany nitrowaniu zwykłymi metodami do trójnitrotoluenu, a dla porównania nitrowano w ten sam sposób surowy nitrotoluen, otrzymany zwykłą metodą z toluenu przez działanie mieszaniny kwasu azotowego i siarkowego.

Część doświadczalna

Nitrowanie toluenu do nitrotoluenu. Substancje wyjściowe

Toluen. Toluen techniczny czysty (marka „do nitrowania”) oczyszczano dodatkowo przez wytrząsanie ze stężonym kwasem siarkowym, przemycie wodą, 5-procentowym roztworem kwaśnego węgla sodowego, znów wodą, po czym poddano destylacji. Zebrano środkową frakcję destylującą w 110°.

Bezwodnik octowy. Czysty bezwodnik poddano destylacji zbierając frakcję wrzącą w 139°.

Kwas azotowy. Zastosowano kwas azotowy (c. wł. 1,52 o stężeniu 99,8%), który destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem (około 15 mm Hg) z nad kwasu siarkowego.

Mieszanina nitrująca (kwas azotowy z bezwodnikiem octowym).

Kwas azotowy wkraplano do bezwodnika octowego energicznie mieszając i chłodząc z zewnątrz lodem z wodą. Temperaturę utrzymywano w granicach 4—10°. Stosunek kwasu azotowego do bezwodnika octowego był zmienny i wynosił od 30:70 do 38,5:61,5.

Ogólna metoda nitrowania

Nitrowano 10 gramowe próbki toluenu. Mieszaninę nitrującą wkraplano powoli (w ciągu 1/2 godziny) do toluenu mieszając i chłodząc intensywnie. Stosunek mieszaniny nitrującej do toluenu był rozmaity: od stechiometrycznego do 40-procentowego nadmiaru HNO₃.

Początkowo reakcja nitrowania zachodziła bardzo gwałtownie z wydzieleniem dużych ilości ciepła. Po wkropleniu około 2/3 mieszaniny nitrującej, przy uregulowanej szybkości jej wkraplania, reakcja przebiegała spokojnie. Po skończonym wkraplaniu mieszaninę całość jeszcze w ciągu 30 minut.

Wpływ składu mieszaniny nitrującej

Wzrost zawartości bezwodnika octowego w mieszaninach z kwasem azotowym zwiększa, jak wykazują próby, wydajność nitrotoluenu aż do osiągnięcia maksymalnej wydajności przy składzie: 68—70% bezwodnika octowego i 30—32% kwasu azotowego. Dalsze zwiększanie zawartości bezwodnika w mieszaninie nitrującej nie wpływa na zmianę wydajności nitrotoluenu. Wyniki doświadczeń podaje tablica 1.

Tablica 1. Wpływ składu mieszaniny nitrującej. Temperatura nitrowania 0—10°; czas nitrowania = 1 godz

Lp.	Skład mieszaniny nitrującej		Wydajność nitrotoluenu w % wyd. teor.
	Stosunek molowy bezw. octowy:HNO ₃ : toluen	Stosunek procent. bezw. octowy:HNO ₃	
1	1:1:1	61,5:38,5	88,2
2	1,25:1:1	66,7:33,3	88,5
3	1,50:1:1	70,0:30,0	86,5
4	1,25:1,1:1	64,5:35,5	88,2
5	1,50:1,1:1	68,3:31,7	91,2
6	1,75:1,1:1	71,6:28,4	95,0
7	1,25:1,2:1	62,5:37,5	88,2
8	1,50:1,2:1	66,4:33,6	93,2
9	1,75:1,2:1	70,0:30,0	95,0
10	2,0:1,2:1	72,6:27,4	95,0
11	1,25:1,3:1	60,6:39,4	90,0
12	1,50:1,4:1	64,6:35,4	93,2
13	1,75:1,3:1	68,1:31,9	98,2
14	1,25:1,4:1	58,8:41,2	93,2
15	1,50:1,4:1	63,0:37,0	95,0
16	1,75:1,4:1	66,5:33,5	96,5
17	2:1,4:1	70,0:30,0	98,2

U w a g a: W doświadczeniach 6—17 produkt zawiera ślady DNT

Wpływ temperatury nitrowania

Reakcję nitrowania prowadzono w granicach temperatur od 0° do 40° przy zachowaniu stałych parametrów: składu mieszaniny i czasu nitrowania. Stosując różną temperaturę nitrowania stwierdzono jej wpływ na wydajność produktu. Największą wydajność nitrotoluenu otrzymano przy nitrowaniu w temperaturze 0—10°.

Po przekroczeniu temperatury 30° w czasie nitrowania wydzielają się obfite ilości tlenków azotu. Tablica 2 podaje otrzymane wyniki.

Tablica 2. Wpływ temperatury nitrowania. Czas nitrowania = 1 godz. Skład mieszaniny nitrującej: stosunek molowy bezw. octowy:HNO₃:toluen = 1:1:1

Lp.	Temperatura nitrowania w °C	Wydajność nitrotoluenu w %	Uwagi
1	-10—0	86,5	Wydzielają się tlenki azotu Obfite wydzielanie tlenków azotu
2	0—10	88,2	
3	10—20	85,0	
4	20—30	85,0	
5	30—40	85,0	
6	40	85,0	

Tablica 3. Wpływ czasu nitrowania. Temperatura nitrowania 0—10°; Skład mieszaniny — stosunek molowy bezw. octowy:HNO₃ = 1:1

Lp.	Czas nitrowania w godz	Wydajność NT w %
1	½*)	86,5
2	1	88,2
3	1½	89,2
4	2	90,0
5	2½	89,8
6	3	89,8

*) Reakcję ukończono bezpośrednio po wkraplaniu

Wpływ czasu nitrowania

Przy zachowaniu stałych parametrów: składu mieszaniny nitrującej oraz temperatury, stwierdziliśmy, że czas nitrowania nie wpływa na sposób widoczny na wydajność. Czas nitrowania utrzymywano w granicach od 1/2 do 3 godzin. Optymalny czas nitrowania razem z wkraplaniem wynosił około 2 godzin w warunkach podanych w tablicy 3.

Optymalne warunki nitrowania toluenu na nitrotoluen

W wyniku badań opisanych poprzednio ustalono następujące warunki nitrowania toluenu na nitrotoluen mieszaniną kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym w warunkach laboratoryjnych:

1. Skład mieszaniny nitrującej: 68% bezwodnika octowego i 32% kwasu azotowego
2. Nadmiar mieszaniny nitrującej (w obliczeniu na HNO_3) 10%
3. Temperatura nitrowania około 10°
4. Czas nitrowania około 2 godzin

Analiza produktów nitrowania

Określenie zawartości m-nitrotoluen

Zastosowano tu metodę proponowaną przez Ditzę⁵⁾ do oznaczania m-krezolu w mieszaninie z o- i p-krezolami, a następnie przez Hilla i Francisa⁶⁾ do oznaczania m-nitroizomerów w mieszaninie z izomerami o- i p-. Metoda opiera się na spostrzeżeniu, że wszystkie m-aminowe lub m-fenolowe związki bromują się do trójbromowych pochodnych w pozycjach 2,4,6, podczas gdy ich pochodne o- i p- tylko do dwubromowych pochodnych: 2,6 lub 4,6.

W przypadku nitrozwiązków metoda ta wymaga wstępnej redukcji nitrozwiązku do aminozwiązku za pomocą amalgamatu cynku⁷⁾. Otrzymaną aminę bromuje się, po czym działa na kwaśny roztwór bromkiem i bromianem potasu.

Wykonanie analiz było następujące: do grubościennego lejka rozdzielnego wprowadzono 20 ml 2-procentowego amalgamatu cynku, około 1 g ściśle odważonej mieszaniny nitrozwiązków i 40 ml 4 n kwasu solnego. Całość energicznie wstrząsano przez 15–20 minut. Koniec redukcji poznawano po wyklarowaniu się roztworu nad rtęcią.

Roztwór powstałych chlorowodorów toluidyn przenoszono do kolby miarowej o pojemności 250 ml. Pobierano próbki 25 ml, do których dodawano około 2 g bromku potasu i 10 ml stężonego kwasu solnego. Tak otrzymany roztwór bromowano 0,1 n bromianem potasu, ustalając koniec miareczkowania papierkiem jodokrobiewym.

Ilość izomeru meta oblicza się z równań:

$$x + y = n \quad (1)$$

$$0,003428x + 0,002285y = m \quad (2)$$

gdzie:

x — ilość ml 0,1 n KBrO_3 użyta na zbromowanie o- i p-toluidyny zawartej w 25 ml roztworu,

y — ilość ml 0,1 n KBrO_3 użyta na zbromowanie m-toluidyny, zawartej w 25 ml roztworu,

n — ogólna ilość 0,1 n KBrO_3 użyta na miareczkowanie

m — odważka nitrozwiązków wzięta do analizy.

Znając x i y oblicza się sumaryczną ilość o- i p-nitrotoluen (a), oraz m-nitrotoluen (b) z równań:

$$a = 0,003428x \cdot 10 \quad (3)$$

$$b = 0,002255y \cdot 10 \quad (4)$$

Metodę tę sprawdziliśmy na czystych próbkach o- i p-nitrotoluenów oraz m-nitrotoluen. Uzyskaliśmy wyniki:

dla o- i p-izomerów niższe o 0,01–0,05%

dla m-izomeru wyższe o 0,06–0,2%.

W żadnej z próbek nitrotoluen, otrzymanych przez nitrowanie opisaną wyżej metodą mieszaniną kwasu azotowego i bezwodnika octowego, nie stwierdziliśmy uchwytnej ilości izomeru meta.

Nitrowanie nitrotoluen do trójnitrotoluen

Nitrowanie nitrotoluen do trójnitrotoluen dokonane było mieszaniną kwasu azotowego i siarkowego (a przy trójnitra-

cji) — (oleum) metodą dwustopniową — do dwu- a następnie do trójnitrotoluen. Zastosowano zwykłą metodę opisaną w literaturze⁸⁾.

Nitrowaniu do trójnitrotoluen poddano nitrotoluen otrzymany metodą „nową” (mieszaniną kwasu azotowego z bezwodnikiem octowym) oraz nitrotoluen otrzymany metodą „zwykłą” stosowaną dotychczas.

Warunki nitrowania obu rodzajów nitrotoluen były jednakowe. Zasadnicze dane (skład mieszanin nitrujących, temperatura, czas nitrowania) podaje tablica 4.

Tablica 4. Nitrowanie nitrotoluen do dwu- i trójnitrotoluen

Rodzaj nitrowania	Skład mieszaniny nitrującej			Temperatura nitrowania w °C	Czas nitrowania w godz
	HNO_3 w %	H_2SO_4 w %	H_2O w %		
NT → DNT	18,5	75,0	—6,5	90–100	2 ½
DNT → TNT	23,0	77,0	—	100–115	3 ½

Oczyszczanie trotylu

Trójnitrotoluen otrzymany tą drogą oczyszczano różnymi sposobami: przez krystalizację i przez siarczynowanie.

Krystalizacja. Trójnitrotoluen krystalizowano z alkoholu, do którego dodawano 10% benzenu. Ilość rozpuszczalnika dobierano tak, by roztwór był nasycony w temperaturze wrzenia. Następnie roztwór ziębiono do 15°. Określano wydajność produktu krystalizowanego oraz — przez odparowanie rozpuszczalnika — ilość substancji, która przeszła do roztworu i jej temperaturę topnienia. Wyniki podaje tablica 5.

Tablica 5

TNT otrzymany metodą	Wydajność produktu krystal. w %	Temp. topnienia produktu w °C	Frakcja pozostała w roztworze w %	Temp. topn. frakcji rozpuszczonej w %
zwykłą	88,1–87,8	79,64	13,9–12,2	30–70
nową	88,6–89,9	80,15	11,4–10,1	68–78

Wyniki te wskazują na znacznie wyższą czystość produktu otrzymanego nową metodą.

Siarczynowanie. Sproszkowany trotyl mieszano z 4-procentowym roztworem siarczyny sodowej w 30–40° w ciągu godziny. Następnie wymyło ciepłą i zimną wodą, suszono w 40–50° w ciągu 10 godzin. Wydajność produktu oczyszczonego podaje tablica 6.

Tablica 6

TNT otrzymany metodą	Wydajność po siarczynowaniu w %	Temperatura topnienia w °C	Straty w %
zwykłą	91,7–92,1	79,9	8,3–7,9
nową	95,8–96,1	80,2	4,2–3,9

Porównanie własności trotylu otrzymanego metodą zwykłą i nową

Zbadano temperaturę krzepnięcia trotylu surowego i oczyszczonego oraz „wypacanie” cylindrycznych kostek trotylu umieszczonych na bibule w temperaturze 40–41° przez 4 godziny. Stopień wypacania określono według skali:

1 — bardzo silne, 2 — silne, 3 — słabe, 4 — bardzo słabe. Wyniki podaje tablica 7.

Tablica 7

TNT otrzymany metodą	Surowy		Oczyszczony przez krystalizację		Oczyszczony siarczynowaniem	
	Temp. topn. w °C	Stopień wypacn.	Temp. topn. w °C	Stopień wypacn.	Temp. topn. w °C	Stopień siarcz.
zwykłą	77,64	1	79,64	nie bad.	79,94	nie bad.
nową	79,64	3	80,15	nie bad.	80,24	nie bad.

Surowy trotyl otrzymany nową metodą odznacza się względnie wysoką temperaturą krzepnięcia i znacznie niższym stopniem wypacania niż trotyl surowy otrzymany metodą zwykłą. Dzięki wysokiej czystości trotyl otrzymany metodą nową daje się z większą łatwością oczyścić do produktu o bardzo wysokiej temperaturze krzepnięcia.

Zakończenie

Podjęta przez autorów próba udoskonalenia metody otrzymywania trotylu dała w skali laboratoryjnej pozytywne wyniki. Mianowicie można opisaną metodą otrzymać trotyl, który w stanie surowym odznacza się znacznie wyższą czystością niż surowy trotyl otrzymany zwykle stosowanymi metodami, polegającymi na nitrowaniu mieszaninami kwasu azotowego i siarkowego.

Dzięki temu trotyl otrzymany nową metodą może znaleźć zastosowanie do pewnych celów już w stanie surowym bez siarczynowania.

Jeżeli oczyszczenie trotylu otrzymanego nową metodą jest potrzebne, to wymagać będzie użycia mniejszych ilości siarczyny sodowej niż w zwykłej metodzie produkcji trotylu, a stąd ilość kłopotliwych ścieków siarczynowych będzie znacznie mniejsza.

Pominięcie czynności siarczynowania przyczynić się może do obniżenia kosztów inwestycyjnych lub eksploatacyjnych produkcji trotylu.

O możliwości przemysłowego zastosowania naszej metody decydować będą względy ekonomiczne, a przede wszystkim cena bezwodnika octowego. Ważną rolę w kształtowaniu się ceny trotylu produkowanego tą metodą odgrywa także możliwość regenerowania wartościowych składników z kwasów ponitracyjnych w pierwszym stadium nitrowania, tj. przy przejściu od toluenu do nitrotoluenu.

Opisana metoda otrzymywania trotylu została zgłoszona do patentu⁹⁾.

Otrzymano 8.XI.58

Краткое изложение

В статье говорится о проведенной пробе усовершенствования способа получения тротила; способ этот заключается в том, что производится нитрование толуола смесью азотной кислоты и уксусного ангидрида, после чего полученный таким образом нитротолуол, не содержащий вовсе либо содержащий лишь следы метאיизомера, опять нитруется известными уже способами в динитротолуол и затем тринитротолуол. Полученный таким образом сырой тротил отличается гораздо большей чистотой, чем тротил, полученный обычными, применявшимися до сих пор способами; поэтому для некоторых целей он не будет нуждаться в дополнительной очистке.

Summary

An experiment is described on the improvement of the method of trotyl preparation consisting in nitrating toluene with a mixture of nitric acid and acetic anhydride. Nitrotoluene thus obtained (without or with traces only of meta isomer) was further nitrated, using conventional methods, to di- and trinitrotoluene. The purity of the raw TNT prepared by this method is much higher than that of the product obtained by the methods so far used, and for some purposes it does not require any additional purification.

Literatura

1. K. T. Norell, A. B. Bofors, *Pat.* szwedz. 152 620 (1956).
2. *Pat. belg.* 529 982 (1956).
3. B. Kratz, *Vom Wasser*, 17, 83 (1949).
4. A. Pictet, E. Kholinsky, *Compt. rend.*, 114, 210 (1907); *Bor.*, 40, 1163 (1907).
5. H. Ditz, *Angew. Chem.*, 37, 873 (1899); 38, 897 (1899); 42, 1050 (1900).
6. W. A. Francis, J. Hill, *J. Chem. Soc.*, 46, 2498 (1924).
7. N. Lobunetz, *Z. anal. Chem.*, 128, 179 (1948).
8. T. Urbański, *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, Wydawnictwo MON, 1, 149 i nast. (1954).
9. *Zgłoszenie Pat.* PRL 91 616 (1959).

O rozdzielaniu mieszaniny tlenków pierwiastków ziem rzadkich pochodzących z apatyty typu Kola-Koncentrat

Bogusław Borkowski
i Krystyna Bańczykówna

Katedra Chemii Nieorganicznej U-
niwersytetu im. A. Mickiewicza,
Poznań

Otrzymano mieszaninę tlenków pierwiastków ziem rzadkich przez wytrącenie kwasem szczawowym z apatyty Kola-Koncentrat i następne oczyszczenie od pierwiastków towarzyszących. Mieszaninę tę poddano rozdzielaniu za pomocą metod chromatografii wymiennej, stosując baterie szeregowo połączonych kolumn chromatograficznych napełnionych kationitem i elucję roztworami kwasu cytrynowego. Do wstępnego rozdzielania stosowano 0,1-procentowy roztwór kwasu cytrynowego o pH = 7–8. Dalszego oczyszczania dokonano 1-procentowym roztworem kwasu cytrynowego. Niewielka liczba przeprowadzonych analogicznych operacji doprowadziła do otrzymania tlenków lantanu, ceru, prazeodymu i neodymu o czystości spektralnej.

W ostatnich latach wzrosło znacznie zainteresowanie pierwiastkami ziem rzadkich, o czym świadczy m. in. duża liczba publikacji na temat własności poszczególnych lantanowców oraz sposobu ich rozdzielania. Jedną z przyczyn tego zjawiska jest fakt, że niektóre lantanowce, a mianowicie La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu i Gd otrzymywane są w produktach rozszczepienia uranu w reaktorze atomowym¹⁾. Ponieważ poznanie reakcji zachodzących przy rozpadzie uranu wymagało dokładnego zbadania składu produktów rozszczepienia, zaistniała potrzeba wypracowania bardziej efektywnych, niż znane dotąd, metod rozdzielania wspomnianych pierwiastków od siebie.

W niniejszej publikacji pragniemy podzielić się naszymi doświadczeniami nad rozdzielaniem pierwiastków ziem rzadkich tzw. grupy certytovej. Celem pracy było otrzymanie tlenków La, Ce, Pr i Nd o możliwie najwyższym stopniu czystości, tzn. takich, aby preparaty te mogły służyć jako wzorcowe do badań spektrograficznych i innych. Zaliczany do grupy ziem certytowych pierwiastek samaryt wykazuje nieco inne własności niż pierwiastki wyżej wymienione i dlatego jego wydzielenie w postaci czystego tlenku zostanie opisane osobno.

Pośród kilku nowszych metod rozdzielania lantanowców wybrano metodę tzw. chromatografii wymiennej polegającą na elucji lantanowców znajdujących się w żywicy jonowymiennej za pomocą roztworu środka komplekso-

twórczego. Przy użyciu wspomnianej metody można stosunkowo szybko oddzielić prawie każdy z lantanowców od innych pierwiastków tej grupy. Surowcem wyjściowym dla naszych badań była mieszanina tlenków pierwiastków ziem rzadkich wydobyta przez nas z importowanego przez przemysł apatyty typu Kola-Koncentrat. Apatyt ten zawiera, jak wiadomo, do 1% pierwiastków ziem rzadkich.

Otrzymanie wyjściowej mieszaniny tlenków ziem rzadkich

Posłużyliśmy się tutaj klasyczną metodą bezpośredniego wytrącania szczawianów lantanowców z roztworu apatyty w kwasie azotowym. Sposób ten, jakkolwiek nie do przyjęcia w skali technicznej ze względu na koszt odczynników i bezpowrotną stratę cennego apatyty, okazał się w naszych warunkach najszybszym sposobem dojścia do czystej mieszaniny tlenków ziem rzadkich.

Schemat wytrącania pierwiastków ziem rzadkich przedstawiał się następująco: 1) rozpuszczenie apatyty w stężonym HNO₃; i odsączenie części nierozpuszczalnej, 2) wytrącenie szczawianów lantanowców za pomocą roztworu H₂C₂O₄, 3) wyprażenie otrzymanych szczawianów do tlenków, 4) wytrącenie za pomocą NH₄OH wodorotlenków lantanowców z roztworu (w kwasie azotowym) otrzymanych poprzednio tlenków, 5) ponowne wytrącenie szczawianów z roztworu wodorotlenków w HNO₃ i wyprażenie