PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV STYCZEŃ 1948 LUTY Nr 1

P. 707/48

2349

Plan Przemysłu Chemicznego

Gospodarką planową nazywamy taki system gospodarczy, który oparty jest na centralnej dyspozycji wszystkimi zasobami gospodarczymi kraju, jako całości, a wykonywany dla urzeczywistnienia zamierzonego celu. Istotnymi przeto cechami gospodarki planowej są: **centralna** dyspozycja, objęcie nią zasobów gospodarczych kraju jako **całości** oraz **określony cel**. W warunkach polskich cecha pierwsza i trzecia tej naukowej definicji gospodarki planowej spełniona jest całkowicie: centralna dyspozycja leży w rękach rządu, cele zaś określone są szczegółowo w planie gospodarczym. Również zasoby gospodarcze kraju użytkowane są i planowane jako całość z wprowadzeniem jednak poprawki, znamiennej dla polskiego modelu gospodarczego. Jest w nim mianowicie miejsce na przedsiębiorczość indywidualną, oraz pełną swobodę wyboru zawodu, zajęcia i konsumcji.

Tych parę słów podbudówki teoretycznej staje się niezbędne dla każdego, kto pragnie świadomie przyczyniać się do realizacji polskiego planu gospodarczego. Dla każdego, kto chce zrozumieć, gdzie tkwi rdzeń żywego organizmu gospodarczego, od którego należytego funkcjonowania zależy dobrobyt każdego z nas, lecz któremu też sprawne i prawidłowe wykonywanie indywidualnych zadań umożliwi dopiero osiągnięcie zamierzonego celu.

Celem tym w trzyletnim planie odbudowy gospodarczej Polski jest podniesienie stopy życiowej pracujących warstw ludności powyżej poziomu przedwojennego, osiągnięcie zaś postawionego celu następuje drogą: utrwalenia ustroju i przebudowy struktury społeczno-gospodarczej kraju, wyrównania szkód wojennych, scalenia ziem odzyskanych z resztą kraju, rozszerzenia udziału Polski w gospodarstwie światowym, powrotu emigracji do kraju, wreszcie obniżenia kosztów własnych produkcji dóbr i usług oraz wzrostu wydajności pracy.

Ogłoszony w Dzienniku Ustaw w siepniu 1947 r. plan odbudowy gospodarczej na lata 1947 — 1949 obejmuje plan produkcji następujących artykułów chemicznych: azotniaku, saletrzaku, superfosfatu, kwasu siarkowego, karbidu, barwników, elektrod węglowych, sody kaustycznej, sody kalcynowanej, margaryny, mydeł i produktów węglo-pochodnych. Ponadto spośród surowców, bezpośrednio przemysł chemiczny interesujących, planem są objęte: węgiel kamienny, koks, sól, ropa naftowa, rudy cynku. Plan dotyczy wreszcie pewnych towarów, nie stanowiących wprawdzie produktów chemicznych w ścisłym znaczeniu tego słowa, lecz takich, których procesy wytwórcze opierają się na technologii chemicznej. Są to: jedwab sztuczny, włókno cięte i syntetyczne, celuloza, cement, cukier, spirytus, zapałki.

Z logicznego porządku przebiegów technologicznych wynika, że zapoznać się należy przede wszystkim z planem produkcji surowców, od których zależy wytwórczość chemiczna. Plan ten przedstawia się, jak następuje: (tabl. 1, str. 2).

Produkty chemiczne w ścisłym znaczeniu tego słowa objęte są poniższym zestawieniem: (tabl. 2, str. 2).

Trzecia wreszcie grupa towarowa projektowana jest w planie w następujący sposób: (tabl. 3, str. 2).

Plany wieloletnie rozdzielane są zazwyczaj w toku wykonywania na części, obejmujące krótsze okresy czasu, kwartalne lub półroczne. Wtedy też następują korektywy, dyktowane rozmaitymi przyczynami, jak względy surowcowe, aparaturowe i inne warunki zmienne, które nie były znane, ani możliwe do pre

Tabl. 1.

Produkty	1947	1948	1949
Węgiel kamienny	57,5 mil. t.	67,5 mil. t.	77.5 mil. t.
Koks	4,3 „	5,8 „	6,8 „
Sól	332,0 tys. t.	342,0 tys. t.	356,0 tys. t.
Ropa naftowa	135,0 „	155,0 „	195,0 „
Rudy cynkowe	744 „	928 t „	1022 „

Tabl. 2.

Produkt	1947	1948	1949
	w tysiącach ton		
Azotniak	116,8	136,0	180.0
Saletrzak	66.5	123,9	245,8
Superfosfat	263,3	268,6	340,9
Kwas siarkowy	176.0	246,0	276,0
Karbid (bez używanego do przerobu na azotniak	40,0	15,0	60,0
Barwniki	1,6	1,8	2,0
Elektrody węglowe	10,0	8,5	25,5
Soda kaustyczna	30,0	44,0	80,0
Soda kalcynowana	113,0	115,0	200.0
Margaryna	8,0	16,0	24,3
Mydła różne	15,5	19,0	45 9
Węglopochodne	526,7	712,9	781,9

Tabl. 3.

Produkt	1947	1948	1949
Jedwab sztuczny	5,3 tys. t.	8,6 tys. t.	12,0 tys. t.
Włókna cięte	7,2 „	9,6 „	20,0 „
Włókna syntetyczne	5,0 ton	20,0 ton	100,0 ton
Celuloza	90,0 tys. t.	105,0 tys. t.	115,0 tys. t.
Cement	1,5 mln. t.	1,7 mln. t.	2,0 mln. t.
Cukier	442,0 tys. t.	520,0 tys. t.	600,0 tys. t.
Spirytus 100%	70,0 mln. ltr.	100,0 mln. ltr.	105,0 mln. ltr.
Zapałki	715,0 mln. pud.	715.0 mln. pud.	750,0 mln. pud.

cyzyjnych przewidywań podczas układania zasadniczego planu. Korektywy tę mogą udoskonalać i w pewnym stopniu zmieniać plan wieloletni, stanowiący w warunkach tętniącego życia ramę, w jakiej mieszczą się szczegółowe plany paromiesięczne.

Polski Przemysł Chemiczny w 1947 r.

Prof. A. Zmaczyński

Zadania, wyznaczone przemysłowi chemicznemu w trzyletnim planie gospodarczym, są bardzo poważne, lecz wyjątkowo ciężkie przypadły na pierwszy etap, na r. 1947.

Sama wartość ustalonej na ten rok produkcji w kwocie 561.500.000 zł według cen 1947 r., czyli o przeszło 40% więcej, aniżeli w roku 1946, daje miarę tego wysiłku, na jaki musiał zdobyć się przemysł chemiczny, aby plan wykonać.

A przecież plan rozpoczynano po tak poważnym wysiłku, jaki zrobiono w r. 1946, kiedy od stycznia do grudnia podniesiono wartość produkcji o 70%.

Aby osiągnąć rezultat pozytywny, trzeba było podwyższać produkcję z miesiąca na miesiąc co najmniej o 1.500.000 zł (wg. 1937); tymczasem z powodu ciężkiej zimy produkcja zahamowała się i trzeba było zużyć w styczniu i lutym masę energii, aby nie dopuścić do jej spadku.

Istniała więc w marcu uzasadniona obawa, że plan zostanie wykonany w 92 do 95%. Walka o plan, którą w ciągu następnych 10-ciu miesięcy stoczył przemysł chemiczny, była nie tylko imponująca rozmiarami trudów, inicjatywy i poświęceń; walka ta dała ten cenny dowód, że pracownicy przemysłu, od dyrektorów do robotników niewykwalifikowanych, nauczyli się żyć planem, że rozumieli, czym byłoby załamanie się planu już w pierwszym roku.

Walczono na wszystkich szczeblach z uporem i ofiarnie.

Dnia 23 grudnia plan został wykonany, a w dniu 31 grudnia przekroczony o 2,4%.

Te 2,4%, to napozór dla laików sukces skromny. W rzeczywistości to bardzo wiele; te 2,4% reprezentują produkcję 700 mil. zł obiegowych, daną krajowi ponad plan w postaci różnych dóbr, przeważnie służących rozwojowi innych gałęzi przemysłu.

1) Zakład Pracy.

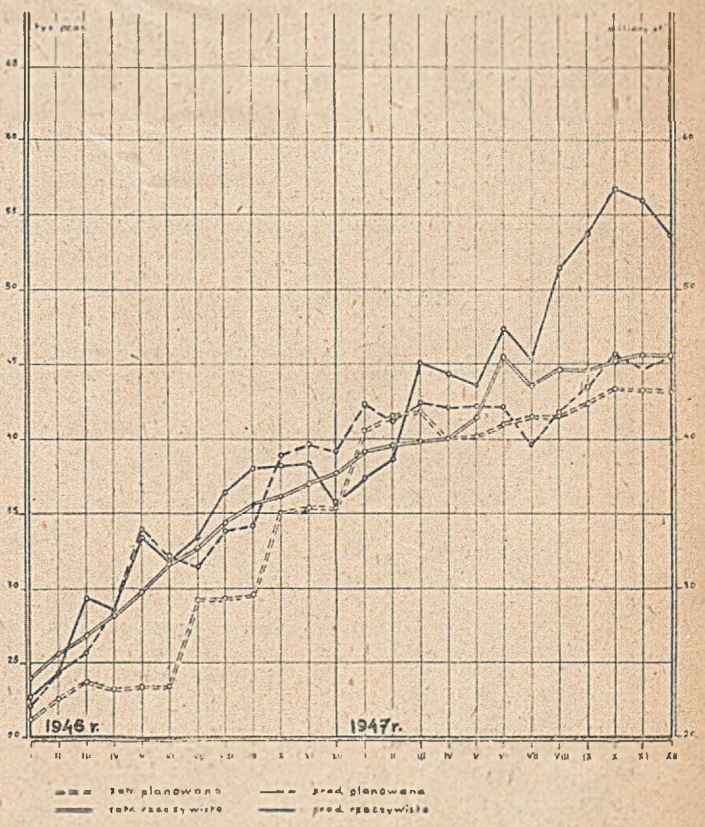
W ciągu roku 1947 zasięg przemysłu podległego C. Z. P. Chem oraz jego struktura nie uległy w stosunku do r. 1946 poważniejszym zmianom. Odeszły niektóre mniejsze fabryki, które podlegały zlikwidowanemu Zjedn. Chemii Stosowanej, doszły fabryki z przyłączonego Zjedn. Przem. Mat. Miot. i Kruszących; Zjednoczenie Przemysłu organicznego - Farmaceut. uległo rozbiciu na dwa: Organiczne i Farmaceutyczne.

Ku końcowi roku C.Z.P. Chem. obejmował 171 zakładów pracy, z tego nieczynnych lub w odbudowie jest tylko 24.

Podział Zakładów wedle liczby pracowników przedstawia się, jak następuje:

Według danych z końca III kw. przemysł chemiczny posiada największą ilość zakładów średnich (od 50—200 pracowników), a mianowicie: 58 na 147 czynnych, a następnie 46 małych (do 50 pracowników).

Zatrudnienie i wartość produkcji wg. cen podstaw. w przemyśle chemicznym w 1946 i 1947 roku



W ogólnej ilości zatrudnienia C.Z.P. Chem. poszczególne grupy zakładów mają udział następujący: (tabl. 1, str. 4).

Zestawienie to wykazuje, jak mały udział w ogólnej masie zatrudnienia w przemyśle chemicznym mają zakłady małe.

TABL. 1.

Zakłady o ilości pracowników	Ilość zakładów	Pracownicy zakładów czynnych				
		Ilość	%	ilość przeciętna na 1 zakł.	umysłowych	
					Ilość	% 6 : 3
1	2	3	4	5	6	7
do 50	46	1345	3,3	29	358	26,9
od 50 do 200	58	6014	14,6	104	1156	19,2
od 200 do 500	18	6303	15,3	350	979	15,5
od 500 do 1000	15	10663	25,8	711	1546	14,5
powyżej 1000	10	16858	41,0	1686	1951	11,6
ogółem	47	41183	100,0	280	5990	14,5
zakł. nieczynne	24	2131	—	89	—	—
razem	171	43314	—	253	—	—

Zestawienie to potwierdza też fakt, że udział pracowników umysłowych w ogólnej liczbie pracowników jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości zakładów.

Za małym udziałem w zatrudnieniu idzie też nieznaczny udział w wartości produkcji małych przedsiębiorstw w ogólnej wartości produkcji C.Z.P. Chem.

Ilustruje to zestawienie następujące:

TABL. 2.

Zakłady o ilości pracowników:	Ilość zakładów	Wartość produkcji w II kw. 1947 r.	
		w tys. zł. wg cen w 1937 r.	%
do 50	46	6 202,5	4,6
od 50 do 200	58	21 196,7	15,7
od 200 do 500	18	23 250,2	17,2
od 500 do 1000	15	33 496,4	24,8
powyżej 1000	10	51 044,0	37,7
Ogółem	147	135 189,8	100,0

Z klasyfikacji zakładów wg ich wieku wynika, że przeszło dwie trzecie fabryk ma za sobą ponad 20 lat egzystencji; w tym wszystkie fabryki kluczowe, jak: związków azotowych, sody, destylacji smoły itp.

Z 10 fabryk najmłodszych, tzn. poniżej 10 lat, aż 5 jest nieczynnych; są to zniszczone zakłady przemysłu koksochemicznego i organicznego.

2) Odbudowa, Inwestycje.

W momencie odzyskania niepodległości sytuacja przemysłu chemicznego na skutek poniesionych strat oraz zużycia aparatury była wyjątkowo ciężka. Sytuację pogarszały: brak środków inwestycyjnych oraz kadr inżynierskich.

Wysiłki i środki skoncentrowane zostały do wypełnienia dwóch zadań:

1) uruchomienia obiektów, które nie wymagały poważniejszych nakładów i
2) odbudowy i rozbudowy produkcji podstawowych surowców i półproduktów, stanowiących podstawę do rozwinięcia wytwórczości w innych gałęziach przemysłu.

Szczególny nacisk był położony na inwestycje w przemyśle sodowym, nawozów sztucznych i karbidu, przerobu węglopochodnych, związków organicznych (barwniki) i farmaceutycznych, gumowych oraz kwasu siarkowego.

Toteż kredyty inwestycyjne na rok 1947 w sumie 2.460 milionów zostały podzielone w myśl tych założeń, a mianowicie:

	w miln. zł:
fabryki sody	605,9
fabryki nawozów sztucznych	435,2
fabryki kwasu siarkowego	78,0
fabryki związków organicznych i farmaceutycznych	260,5
fabryki kauczuku syntet. i przetworów gumowych	233,1
koksochemia i gazociągi	417,0
produkcja karbidu	65,0

Resztę rozdzielono na wszystkie inne fabryki.

Produkty smołowe (produkcja)

Ostatnio w ramach akcji „T“ przemysł chemiczny otrzymał dodatkowo ca 550 mil., które przypadały przede wszystkim na nawozy i przemysł organiczny.

Przemysł chemiczny z włożonych na niego zadań wywiązał się następująco: w okresie od 1.7.45 r. do 31.12.46 r. uruchomiono 90 zakładów pracy, a w ciągu 1947 r. uruchomiono:

1) Państwową Fabrykę Związków Azotowych—Mościce.

2) Zakłady Suchej Destylacji Drewna — Gryfin k. Szczecina.

3) Oddział Kw. Siarkowego Fabryki R. May — Poznań.

4) Fabrykę Kwasu Siarkowego w Gdańsku.

5) Wytwórnię Węgla Aktywnego — Raciborz.

6) Fabrykę Farb Suchych — Gryfogóra.

7) Fabrykę Farb i Lakierów — Wrocław.

8) Fabrykę Soli Nieorganicznych — Złotniki k. Wrocławia

9) Fabryki Gazów Technicznych — Białystok, Gdańsk, Szczecin.

10) Fabrykę Kwasu Siarkowego — Gliwice.

11) Częściowo Fabrykę Półproduktów Organicznych „Rokita“ oraz oddano do użytku rurociąg Knurów—Gliwice.

Ponadto w r. 1947 podwyższono zdolność produkcji fabryk sody o 45%, fabryk barwników o 40%, fabryk gumowych o 45%, zakładów przerobu smoły ponad zdolność produkcyjną wszystkich w Polsce koksown. i gazowni, fabryki związków azotowych w Chorzowie o 15%, fabryk chloru o 90%, oraz uruchomiono szereg nowych produkcji.

3) Produkcja.

Dzięki intensywnemu uruchamianiu i odbudowie zakładów pracy, organizowaniu nowych produkcji oraz podnoszeniu wydajności urządzeń i pracy, rozwój przemysłu chemicznego był szybki; przez ubiegłe trzy lata nie obserwowano poważniejszych zakłóceń któreby ten rozwój zahamowały.

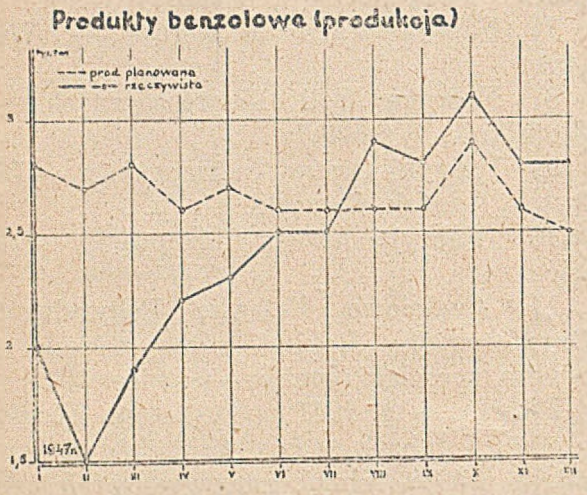
Wartość produkcji według cen 1937 r.
(w tys. zł.)

rok 1945 kw. III	42.188
rok 1945 kw. IV	52.102+23,5%
rok 1946 kw. I	76.158+46,2%
rok 1946 kw. II	94.442+24,0%
rok 1946 kw. III	112.245+10,9%
rok 1946 kw. IV	114.788+ 2,5%
rok 1947 kw. I	121.586+ 5,9%
rok 1947 kw. II	135.203+11,2%
rok 1947 kw. III	150.536+13,4%
rok 1947 kw. IV	166.312+10,5%

Ogółem produkcja za r. 1947 wyniosła 575.216.000 zł (wg. cen 37 r.), czyli 102,4% planu.

Jeżeli chodzi o asortyment zaplanowany, to w wykonaniu były odchylenia in plus i in minus; z ważniejszych artykułów w sodzie, kw. siarkowym i superfosfacie osiągnięto tylko 70 do 73% ilości zaplanowanych. Zło-

żył się na to szereg przyczyn: w sodzie — trudności w realizacji dostaw aparatury, szczególnie z zagranicy i silny brak fachowców,



w kw. siarkowym — trudności w imporcie pirytów, w superfosfacie — brak kw. siarkowego.

Te niedobory zostały z nadwyżką skompensowane przez przekroczenie planu w innych artykułach, a w szczególności:

Produkcja:	% planu:
barwników	130,0%
azotniaku	104,1%
saletrzaku	101,5%
azotanu amonu	141,3%
mat. wybuch.	134,3%
opon	135,1%
płyt podeszwowych	142,8%
bieli cynkowej	117,2%
obuwia zawodowego	274,0%
tlenu	121,0%
acetylenu	113,0%

Miarą osiągnięć produkcyjnych jest zestawienie następne, wskazujące wzrost produkcji ważniejszych artykułów w stosunku do roku 1946.

Artykuł	rok 1946 w tonach	rok 1947 w tonach	% wzrostu
kwas siarkowy	31 968	47 950	50%
soda surowa	116 267	143 792	23%
soda kaustyczna	15 365	30 708	100%
kwas solny	3 031	3 840	27%
sól glauberska	5 423	7 730	43%
wapno chlorowane	1 558	3 540	127%
dwuchromiany sodu i potasu	151	450	198%
barwniki	1 569	2 040	30%
tlen (1000 m³)	4 529	6 320	40%
acetylen	1 074	1 240	15%
superfosfat	159 050	182 970	14%
azotniak	99 189	120 810	22%
saletrzak	37 061	67 400	82%
azotan amonu	6 129	9 290	51%
mydła wszelkie	4 255	6 860	61%
gliceryna	53	117	121%
wyroby lakiernicze	1 191	2 690	126%
ultramaryna	149	520	248%
biel cynkowa	4 750	7 610	60%
smoły preparowane i drogowe	37 284	53 590	44%
elektrody węglowe	4 688	5 360	14%
opony samochod. i motocykl.	511	1 380	170%
dętkie samochod. i motocykl.	62	210	239%
obuwie zawodowe	412	1 090	164%
płyty podeszwowe	1 090	1 990	83%
pasy i transportery	341	975	186%

Należy podkreślić, że w r. 1947 w szeregu artykułów przekroczona została w sposób poważny produkcja przedwojenna:

Produkt	Produkcja		Wzrost prod. r. 1937 = 100
	r. 1937	r. 1947	
Barwniki	2 002	2 082	104,0
Azotniak	68 100	120 810	177,4
Azotan amonu	2 900	8 480	292,4
Opony	2 478	2 770	111,8
Płyty podeszwowe	410	1 990	487,8
Superfosfat	163 450	182 970	1 2,0
Soda surowa	129 948	143 792	111.0
Soda kaustyczna	21 865	30 708	140.4

Na niektórych odcinkach zdolność produkcyjna została podwyższona ponad osiągnięte zaopatrzenie surowcowe (np. superfosfat), które w ciągu całego roku nastręczało dużo trudności, zwłaszcza w zakresie artykułów importowych; pewne odprężenie nastąpiło z końcem roku.

4) Ogólne zagadnienia techniczne.

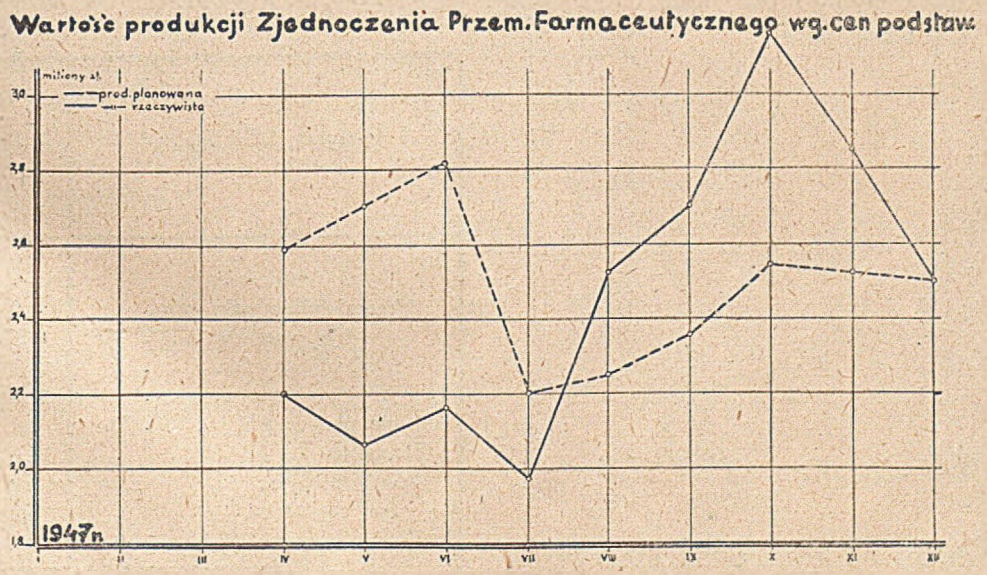
Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego zapoczątkował w roku 1946 i nadal prowadzi prace nad:

1) ustaleniem charakterystyki produkowanych artykułów (warunków technicznych);

Ponieważ objętych tymi pracami jest przeszło 1.537 podstawowych artykułów, produkowanych w Zakł. C.Z.P. Chem., akcja ta nie jest jeszcze zakończona; ku końcowi 1947 r. zewidencjonowano warunki techniczne dla 369 produkowanych artykułów, oraz 689 surowców i materiałów pomocniczych.

Normy techniczne zużycia surowców i materiałów pomocniczych opracowano dla 490 artykułów.

Badaniami nad udoskonaleniem metod produkcji i opracowaniem nowych produkcji, dyktowanych potrzebami rozwijającego się przemysłu, zajmuje się Instytut Przemysłu



2) ustaleniem warunków technicznych (norm) na surowce i materiały pomocnicze.

W roku 1947 rozpoczęto prace nad ustaleniem norm zużycia surowców i materiałów pomocniczych.

Chemicznego, oraz laboratoria badawcze przy niektórych Zjednoczeniach i większych zakładach.

Stan tych prac ilustruje następujące zestawienie:

Ogólna ilość prowadzonych prac badawczych 448
w tym ukończono w 1947 r. 105
z tego na skalę laboratoryjną 52
z tego na skalę półtechniczną 53

W wyniku prac badawczych, jak również na podstawie posiadanego przez zakłady materiału przedwojennego, uruchomiono w ciągu roku ponad 80 nowych produkcji.

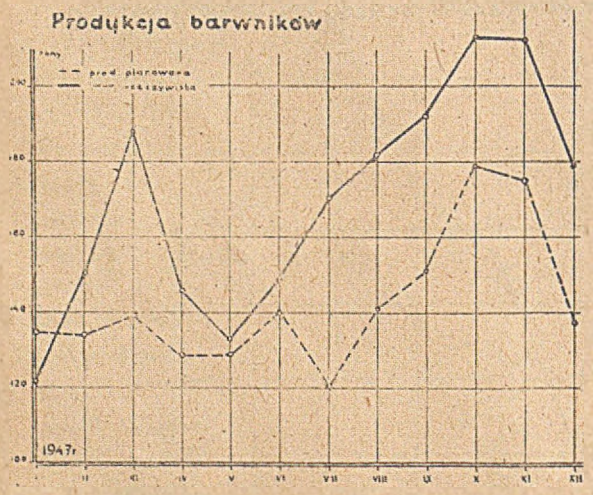
5) Zatrudnienie.

a. Globalna ilość zatrudnionych w Zakładach i Zjednoczenia:

Tabl. 5.

	I kwartał	II kwartał	III kwartał
Ogółem	40 696	42 679	45 632
W tym:			
Zakłady	39 637	41 517	44 344
Zjednoczenia	1 059	1 142	1 288
% personelu Zjednoczeń	2,6	2,7	2,8

Globalny stan zatrudnienia Zakładów i Zjednoczeń w kwartale II gim wykazuje wzrost w stosunku do kwartału poprzedniego o 4,8%, w kwartale III-cim w stosunku do kwartału II-giego o 6,6%. Zatrudnienie w kwartale IV-tym w zasadzie pozostało na poziomie kwartału III-go.



Z uwagi na to, że Zjednoczenia, oprócz czynności czysto koordynacyjnych i kontrolujących, przejęły w praktyce mniejszy lub większy zakres czynności samych Zakładów, uznać należy odsetek personelu Zjednoczeń w ogólnej masie zatrudnienia — (2,6—2,8%) za stosunkowo nieznaczny.

Plan Odbudowy Gospodarczej określa przeciętny stan zatrudnienia Zakładów przemysłu chemicznego w 1947 r. cyfrą 44,246 osób. Faktyczny przeciętny stan zatrudnienia wyniósł 42.354 pracowników.

Wzrost zatrudnienia od stycznia do grudnia wyniósł 16%, czyli zaledwie 1/3 wzrostu produkcji w tym okresie (44%).

b. Faktyczny stan zatrudnienia z podziałem na grupy:

Tabl. 6.

Rodzaj pracowników	I kwartał	II kwartał	III kwartał
Robotnicy zatrudnieni:			
bezpośrednio przy produkc.	14 641	14 754	15 845
w oddz. pomoc.	7 743	7 971	8 685
w oddz. gospodar.	5 629	5 719	5 147
przy inwestyc.	4 155	5 813	6 281
nie przy produkc.	508	1 011	1 019
Uczniowie	1 196	1 128	966
Prac. umysłowi:			
inż. techniczni	2 053	2 211	2 391
biurowi	3 712	3 910	4 010
Ogółem	39 637	41 517	44 344

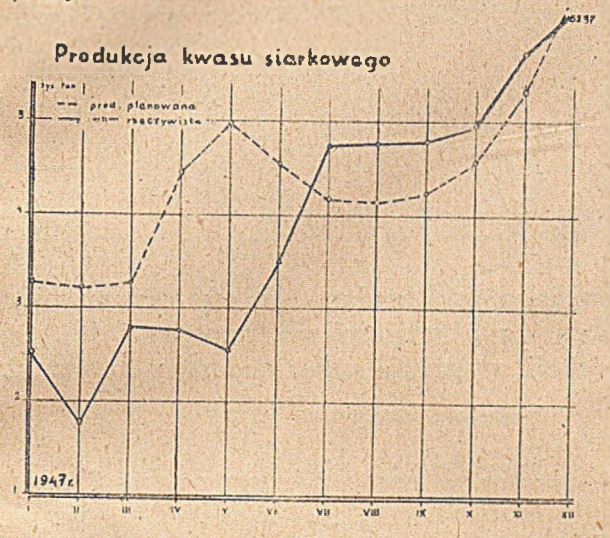
To samo zestawienie w cyfrach procentowych:

Tabl. 7.

Rodzaj pracowników	I kwartał	II kwartał	III kwartał (sierpień)
Robotnicy zatrudnieni:			
bezpośrednio przy prod.	36,9	35,6	35,7
w oddz. pomocn.	19,5	19,2	19.6
w oddz. gospodar.	14,2	14,4	11.6
przy inwestyc.	10,5	14,0	14,2
nie przy prod.	1,3	2,4	2,3
Uczniowie	3,0	2,7	2,2
Prac. umysłowi:			
Inż. techniczni	5,2	5.3	5,4
Biurowi	9,4	9,4	9.0
Ogółem	100,0	100,0	100,0

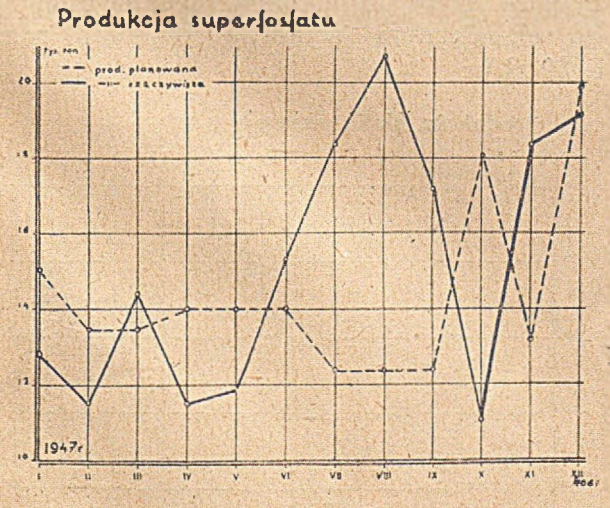
Z uwagi na zasadnicze zmiany w układzie formularzy statystycznych Głównego Urzędu Statystycznego, które zaszły na przełomie I-go i II-go kwartału, przeprowadzenie szcze-

gółowej analizy stanu zatrudnienia jest niełatwe. Nie mniej widocznym jest w kwartale III-cim w porównaniu z kwartałem I-ym duży przyrost ilości robotników, zajętych przy inwestycjach (z 10,5 na 14,2%), oraz spadek w grupie robotników gospodarczych (z 14.2 na 11,6%). Zmniejszył się też nieco odsetek liczebności pracowników biurowych (z 9,4 na 9,0%).

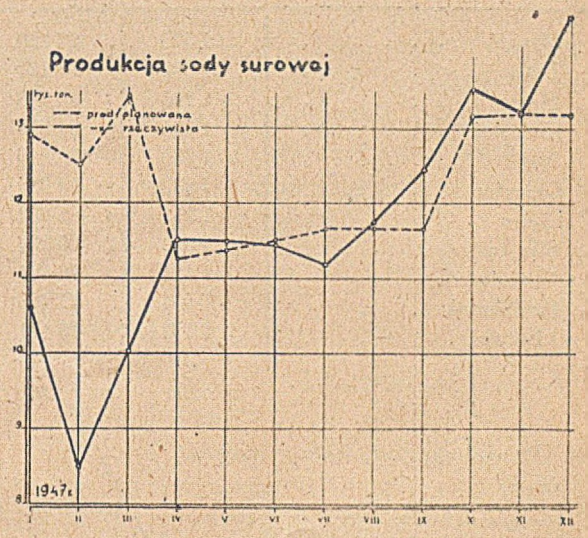


c) Personel inż.-techniczny i biurowy w Zakładach i Zjednoczeniach.

Odsetek personelu inżynieryjno - technicznego wynosi średnio zaledwie 5,8% i jest znacznie niższy od norm przedwojennych. W niektórych gałęziach przemysłu chemicznego ilościowy stan kadr technicznych przedstawia się wręcz katastrofalnie (np. w przemyśle gumowym 4,4%, w przemyśle nieorganicznym i nawozów sztucznych 5,4%).



Ogólnie biorąc, odsetek pracowników umysłowych w Zakładach i Zjednoczeniach (łącznie) wyraża się cyfrą 16,5% i nawet po uwzględnieniu personelu, zatrudnionego w biurach Centralnego Zarządu, wynosi jedynie 16,9, a więc poniżej normy przedwojennej (w 1937 r. w przemyśle chemicznym w Polsce 17,4%).



6) Wydajność pracy.

a. Wskaźnik wydajności.

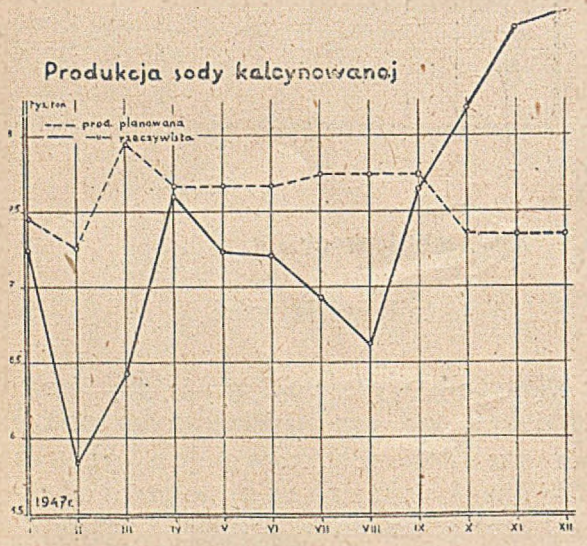
Wskaźnik wydajności pracy (tj. wartość produkcji wg. cen podstawowych podzielonej przez ilość robotniko godzin grupy produkcyjnej) wykazuje na przestrzeni od stycznia ogólną tendencję rosnącą i wyraża się cyfrą:

dla stycznia	6,73
dla lutego	7,39
dla marca	7,80
dla kwietnia	8,56
dla maja	8,29
dla czerwca	9,01
dla lipca	8,33
dla sierpnia	8,80
dla września	8,98
dla października	8,84
dla listopada	9,09

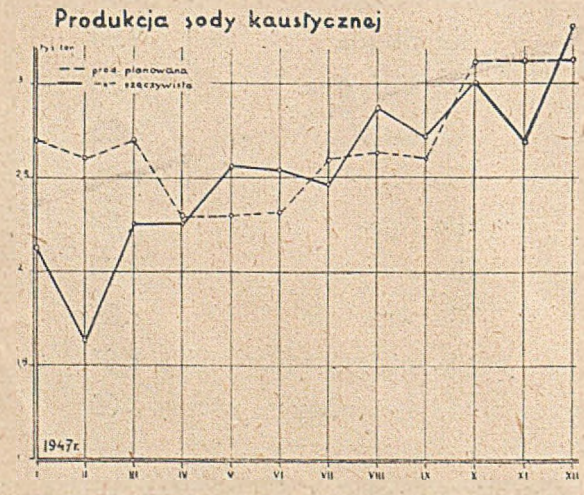
Średni wskaźnik wydajności w 1946 r. wynosił 7,46. W roku bieżącym niższy wskaźnik zanotowano jedynie w miesiącach zimowych: styczniu i lutym.

b. Przeciętna miesięczna wartość produkcji na 1 pracownika.

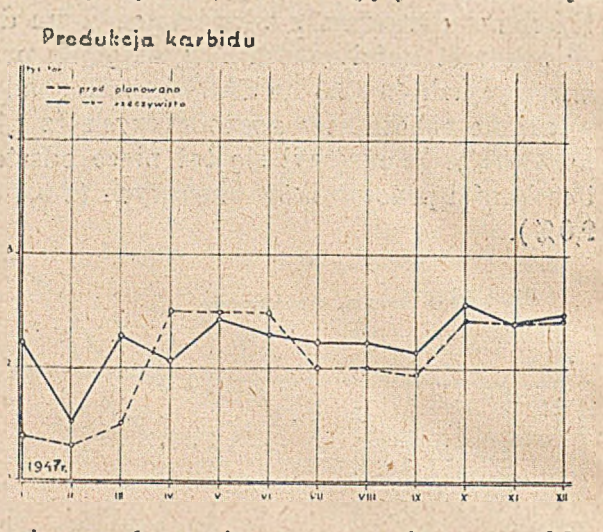
Miesiące	w złotych 1937 r.	w złotych obiegowych
Styczeń	1 078	27 620
Luty	1 088	29 780
Marzec	1 264	35 180
Kwiecień	1 285	51 970
Maj	1 250	50 810
Czerwiec	1 332	59 900
Lipiec	1 251	61 653
Sierpień	1 360	69 327
Wrzesień	1 421	76 871
Październik	1 464	77 206
Listopad	1 425	73 151



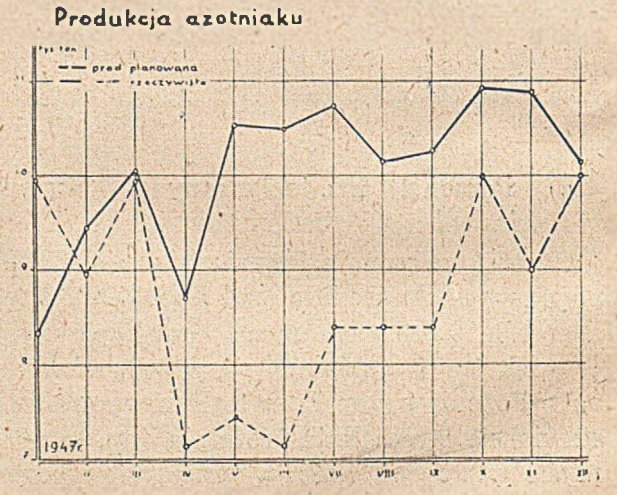
Obliczając przypadającą na jednego pracownika wartość produkcji wg. cen podstawowych i bieżących, wyeliminowano grupę



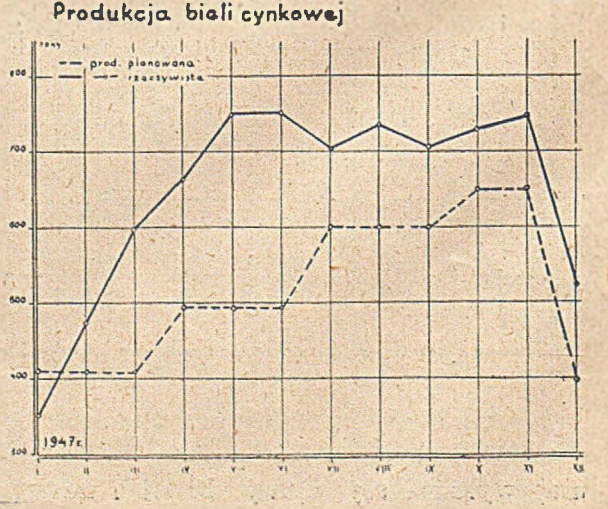
robotników inwestycyjnych, z uwagi na to, że efekt ich pracy nie uwidocznia się bezpośrednio w bieżącym przyroście produkcji. Wyprowadzony na tej podstawie wskaźnik wydajności, określający zachodzące



w ciągu roku zmiany we wzajemnym układzie stanu zatrudnienia oraz wartości produkcji, wykazuje stałą tendencję do wzrostu

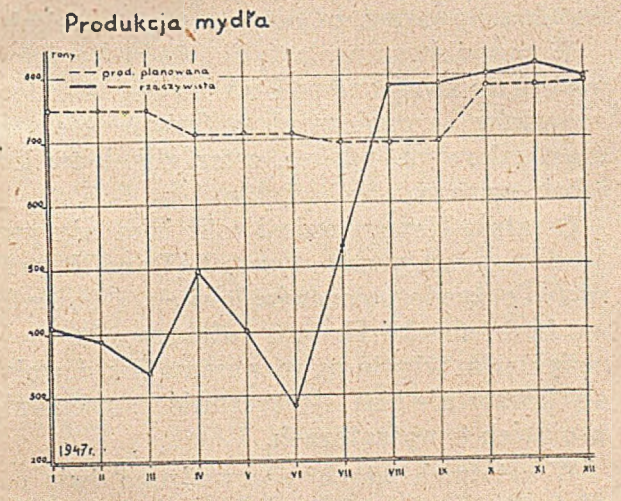


i już przekracza normę przedwojenną (przeciętna wartość produkcji w polskim przemyśle chemicznym wynosiła w 1937 roku 1.139 zł.).

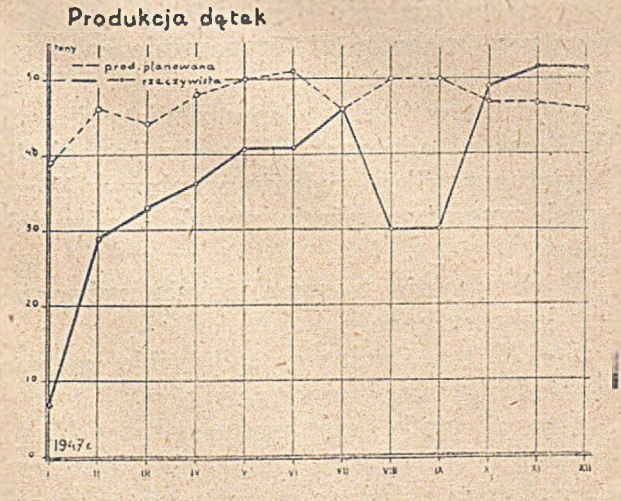


c. Koszty robocizny a wartość produkcji.

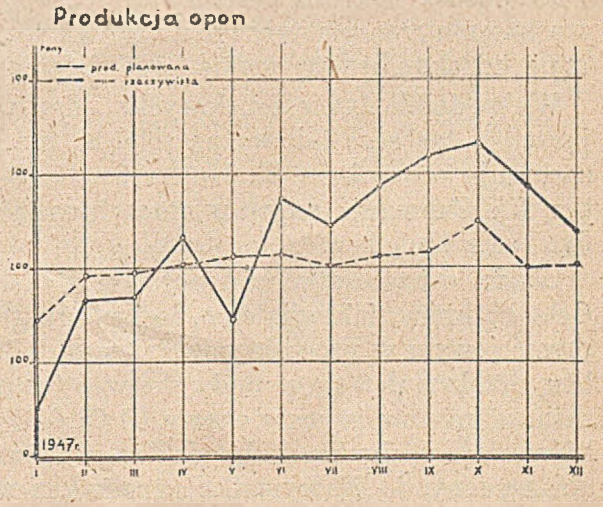
Stosunek kosztów robocizny do wartości produkcji	I kwartał w milj. zł.	II kwartał w milj. zł.	III kwartał w milj. zł.
Wartość produkcji wg. cen bieżących . . .	3 272,8	5 688,2	7 769,9
Koszty robocizny: wypłaty gotówkowe, naturalia i ubezp. społeczne	799,0	943,5	1 124,2
Stosunek kosztów robocizny do wartości produkcji	24,41%	16,59%	14,47%
Stosunek kosztów robocizny do wartości produkcji w 1937 r. . .	18.25%	18,25%	18,25%



Na skutek silnego wzrostu cen wyrobów przemysłowych na przełomie I go i II-go kwartału, udział kosztów robocizny w wartości produkcji zmalał z 24,41% w I-ym kwartale na 16,59%, w kwartale II-gim i na 14,47% w III-cim kwartale, spadając nawet poniżej norm przedwojennych (w 1937 r. — 18,25%).



Na tym nie kończą się osiągnięcia przemysłu chemicznego; na innych odcinkach, jak: akcja oszczędnościowa, bezpieczeństwo i higiena pracy, akcja socjalna, szkolnictwo zawodowe, a nawet gospodarka rolna uzyskano rezultaty godne podkreślenia, zasługujące na to, aby były należycie omówione w ramach osobnego artykułu.



Wszystko, co wyżej zostało powiedziane, może być i jest przedmiotem dumy przemysłu chemicznego; o wiele ważniejszą jest jednak świadomość wszystkich pracowników przemysłu chemicznego, że solidarny i ofiarny wysiłek mas pracujących, że praca w warunkach stworzonej przez te masy nowej rzeczywistości polskiej, dają siłę, która pozwala realizować zadania najtrudniejsze.

Ta świadomość jest najcenniejszą pozycją „bilansu otwarcia" na r. 1948, drugi rok planu odbudowy gospodarczej, gdyż daje gwarancję, że zadania postawione na ten rok zostaną również wypełnione, że będzie zrealizowany nie tylko plan produkcyjny, lecz zostanie podniesiona dalej i wydajność pracy i jakość produkcji.

Summary:

Achievements of Polish chemical industry in 1947, based on statistic data concerning production, workers employment, investitions etc.

Niektóre nowsze osiągnięcia w dziedzinie mas plastycznych

Inż. W. Zieliński

W czasie ostatniej wojny dał się zaobserwować znaczny postęp wiedzy i technologii w dziedzinie mas plastycznych.

Nieograniczone możliwości i koncepcje badaczy - syntetyków doprowadziły do opracowania wielu nowych żywic, lub zmodyfikowania żywic ogólnie już znanych, zwłaszcza na odcinku wysoko spolimeryzowanych mas elastycznych.

Osiągnięcia te przyczyniły się do dalszego rozszerzenia zakresu zastosowań i rozpowszechnienia mas plastycznych, idącego w parze z udoskonaleniem metod produkcyjnych.

W dziedzinie żywic fenolowych, odgrywających w technice tak ważną rolę, na uwagę zasługują osiągnięcia K. Hultzscha, A. Sretha, I. I. Cunnera i innych w pracach nad modyfikacją tych żywic.

Chodzi o to, że alkohol fenolowy, $HOC_6H_4.CH_2OH$, który, jak wiadomo, jest produktem przejściowym w procesie powstawania bakelitu, przekształca się w podwyższonej temperaturze na chinon metylenowy, $O:C_6H_4:CH_2$, który daje pochodne addycyjne ze związkami nienasyconymi. W wypadku użycia kauczuku powstaje jego fenolowa pochodna, która w podwyższonej temperaturze przekształca się znowu w chinon, łączący się z kolei z nową cząsteczką kauczuku, przy czym powstaje wiązanie poprzeczne.

Spostrzeżenia te znalazły już zastosowanie praktyczne. Mianowicie, przez odpowiedni dobór względnego stosunku żywicy fenolowej i kauczuku otrzymuje się cały szereg produktów o nowych, ciekawych własnościach.

Np. żywice fenolowe zmodyfikowane w opisany sposób kauczukiem syntetycznym butadienowo - akrylonitrylowym (Buna N, Hycar) dają po wyprasowaniu wyroby bakelitowe bardziej giętkie niż z żywicy zwykłej. Kauczuk naturalny, lub syntetyczny zmodyfikowany niewielką ilością rozpuszczonej żywicy fenolowej (resole), daje po wygrzaniu produkt, posiadający wszystkie własności kauczuku wulkanizowanego*).

*) Prof. Urbański: O nowych możliwościach w dziedzinie wulkanizacji kauczuku. Przem. Chemiczny 1947, 7—8, str. 231.

Ciężki problem kondensacji fenolo-formaldehydowej, która zachodzi poprzez trudny do całkowitego opanowania zespół reakcyj chemicznych, naświetlił w ciekawy sposób T. T. Jones, posługując się w swych pracach studiami kinetyki procesu kondensacji.

Masy plastyczne poliwinylowe znajdują zastosowanie w coraz szerszym zakresie.

W Wielkiej Brytanii chlorek winylu produkowano w roku 1939 zaledwie na skalę półtechniczną (brak acetylenu). Odcięcie dowozu kauczuku naturalnego przez Japończyków zmusiło Anglików do stworzenia własnego przemysłu karbidowego, co pozwoliło na produkcję polichlorku winylu i jego kopolimerów w ilościach, pokrywających w całości zwiększone zapotrzebowanie tego artykułu.

W poszukiwaniu plastyfikatorów do chlorku winylu zwrócono w USA uwagę na zalety związków organicznych o dużym ciężarze cząsteczkowym, jak np. ester glikolowy kw. sebacynowego.

Ostatnio Kenney opisał rolę, jaką odgrywa kauczuk syntetyczny „Hycar" (Buna N) przy wyrobie żywic chlorowinylowych. Twierdzi on, że domieszka Hycaru zwiększa odporność polichlorku winylu na rozpuszczalniki i wpływa korzystnie na elastyczność szczególnie w niskich temperaturach.

W ostatnich latach wprowadzono dwie nowe metody przerobu tworzyw poliwinylowych. Pierwsza polega na zastosowaniu pasty polichlorku winylu. Pastą, składającą się z mieszaniny sproszkowanej żywicy i plastyfikatora powleka się tkaniny, po czym poddaje się je działaniu ciepła. W wyższej temperaturze zachodzi zżelatynowanie całej powłoki i w rezultacie tego prostego zabiegu otrzymujemy tkaninę nieprzenikliwą dla wody i gazów, odporną na chemikalia, giętką i estetyczną. Tego rodzaju tkaniny w Niemczech wyparty z użycia prawie całkowicie ceratę.

Z pasty można tą samą metodą wytwarzać artykuły maczane.

Sposób ten eliminuje całkowicie konieczność stosowania rozpuszczalników.

Drugą metodą jest opracowany w Niemczech sposób wytwarzania cienkich, a wytrzymałych błon z nieuplastycznionego polichlor-

ku winylu. W szeregu procesów, jak walcowanie, kalandrowanie i rozciąganie otrzymuje się wytrzymałe błony (Luviterm), które znalazły zastosowanie m. inn. na polu utrwalania dźwięków.

W USA i w Niemczech opracowaną żywicę chlorowinylową, nadającą się na włókna. Jest to produkt dodatkowego chlorowania polichlorku winylu. Wyrabia się z niego włókna o dużej mocy zw. Rayon lub „Pe-Ce-Faser".

Olbrzymi rozwój przemysłu mas poliwinylowych w Niemczech został wywołany do pewnego stopnia skutkiem uwagi, jaką tam poświęcono acetylenowi.

Wszechstronne zbadanie acetylenu jest dziełem Dr W. Reppego. Do niedawna produkowano tam, jak i gdzie indziej, acetylen z karbidu. Dopiero w ostatnich latach wojny w Hüls osiągnięto duży postęp w tej dziedzinie, krakując w łuku elektrycznym mieszaninę metanu i etanu, otrzymanych przez uwodornienie węgla.

Z acetylenu otrzymywano etylen przez uwodornienie w 200°C wobec palladu, osadzonego na żelu krzemionkowym.

Powszechnie znaną metodę produkcji chlorku i octanu winylu przez działanie acetylenu na odpowiednie kwasy, Reppe rozszerzył na szereg alkoholi, tioalkoholi, amin i wykazał, że reakcja jest ogólna; w obecności katalizatora alkalicznego cząsteczka acetylenu wchodzi między wodór i tlen, siarkę, azot itp., przyczym powstają etery, siarczki, aminy i estry winylowe. Np. aby otrzymać eter winylo-metylowy, należy acetylen wdmuchiwać do alkoholu metylowego w 160—200°C wobec 1—2% alkoholanu potasu pod ciśnieniem dostatecznym, aby zapobiec wrzeniu.

Ta ogólna reakcja może być rozciągnięta i na związki aromatyczne.

Dalszym z kolei ważnym typem reakcji jest otrzymywanie związków o potrójnym wiązaniu. Najbardziej charakterystyczną cechą tych procesów jest użycie acetylenków miedzi i srebra, jako katalizatorów. Są to związki, których dotychczas starannie unikano ze względu na ich charakter wybuchowy.

W reakcji tego typu powstaje np. butyndiol z acetylenu i formaldehydu wg. równania:

$$2CH_2O + CH \equiv CH \longrightarrow$$
$$\longrightarrow HOCH_2C \equiv C \cdot CH_2 \cdot OH$$

Podobne reakcje zachodzą z ketonami (aceton) i pewnymi aminami.

Butyndiol był produkowany na dużą skalę w Ludwigshafen. Może on być łatwo uwodorniony, dając 1,4 glikol butylenowy

$$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$$

który z kolei przez odwodnienie może być przekształcony w butadien, albo bezpośrednio, albo przez czterohydrofuran. Ten ostatni jest ważnym rozpuszczalnikiem szczególnie dla polichlorku winylu, a poza tym w reakcji z tlenkiem węgla i wodą daje kwas adypinowy. Jest to więc nowa droga do produkcji steelonu (nylonu).

Brak miejsca nie pozwala na omówienie wszystkich tematów, ale z tego pobieżnego zestawienia pochodnych acetylenu widać jasno, jakie możliwości uzyskują chemicy do dalszych prac nad masami plastycznymi.

Przemysł elektrotechniczny domagał się stale izolacji odpornej na wysokie temperatury. Tworzywa termoplastyczne nie odpowiadały stawianym wymaganiom, gdyż zbyt łatwo miękły; temoreaktywne znowu rozkładały się przy dłuższym ogrzewaniu. Olbrzymie wysiłki w kierunku zaradzenia tym brakom zostały w końcu uwieńczone poważnym sukcesem. Mianowicie już w czasie wojny w USA otrzymano ciekawy produkt, który nie posiada wyżej wyszczególnionych wad. Jest to polimer całkowicie zfluorowanego etylenu („Teflon"). Posiada on doskonałe własności elektryczne, oraz tak wysoki punkt mięknięcia, że jego przeróbka nasuwa trudności, ale za to może stale pracować w temperaturze 200°C. Własności te zdają się pochodzić z idealnej symetrii cząsteczki oraz z małych wymiarów atomu fluoru.

Po odkryciu żywic, zdolnych do wymiany jonów (1935) nastąpił szybki rozwój ich produkcji. W USA są one znane pod nazwą Amberlite, a w Niemczech Wofatite. W czasie wojny W. Brytania produkowała specjalny ich rodzaj dla oczyszczania wody morskiej, która później służyła do celów spożywczych.

Warto tu jeszcze zanotować pewne udoskonalenie w przemyśle galalitowym. Mianowicie, jeżeli kazeinę oczyścić starannie od zanieczyszczeń tłuszczowych przez ekstrakcję, można otrzymać galalit prawie zupełnie przezroczysty i przepuszczający 91% światła białego.

Szczupłe ramy tego artykułu nie pozwoliły wyczerpać dostępnego materiału. Niektóre nie poruszane tu tematy będą przedmiotem oddzielnych artykułów, zamieszczonych w tym numerze (silikony, nylon).

Osiągnięcia powyższe przyczyniły się w ostatnim dziesięcioleciu do olbrzymiego rozwoju przemysłu mas plastycznych, szczególnie w USA, ZSRR, Anglii i Niemczech.

Summary:

The author describes development of the plastics industry during the last ten years with special consideration of acetylene derivatives.

Rozwój metod otrzymywania butadienu

Mgr. E. Treszczanowicz

Ostatnie publikacje, dotyczące produkcji butadienu, donoszą o dalszych udoskonaleniach w dotychczas znanych metodach (jak np. produkcji ze spirytusu) i powstaniu zupełnie nowych metod.

W przedstawionym artykule nie uwzględniono metody otrzymywania butadienu z węglowodorów C_4 (rozpowszechnionej w St. Zj.), metody Perkina (Anglia) z acetylenu, przez aldol i butylenoglikol, przyjętej ogólnie w Niemczech i metody Reppe'ego. Ostatnie metody będą przedmiotem specjalnych artykułów.

Otrzymywanie butadienu ze spirytusu.

Wbrew dotychczasowej tradycji używania alkoholu, pochodzącego z fermentacji skrobi, do produkcji butadienu, w czasie ostatniej wojny w Ameryce[1]) zaczęto stosować alkohol syntetyczny, otrzymywany z etylenu, gazów koksowniczych i gazów z przeróbki ropy.

Dotychczas istnieją głównie 3 metody otrzymywania butadienu ze spirytusu:

1. Metoda Lebiediewa (ZSRR) polega na bezpośredniej przemianie spirytusu na butadien w jednej reakcji;

2. Metoda polska Chemicznego Instytutu Badawczego podobna do sowieckiej. Różni się od poprzedniej użyciem innego katalizatora i metodą technicznego postępowania;

3. Metoda Carbon and Carbide, w której z alkoholu otrzymuje się aldehyd octowy, a następnie mieszaninę aldehydu i alkoholu etylowego poddaje się przemianie na butadien. Wymieniona metoda podobna jest do metody Ostromyśleńskiego.

Metoda Lebiediewa[2])

Jak podaje Petrenko (Kauczuk i Rezina 1940, 4, 1), przeprowadzono w ostatnim roku przed wojną znaczne udoskonalenia w tej metodzie. W ciągu 1939 r. wydajność butadienu z alkoholu wzrosła do 36,25% w porównaniu z 32,5% w poprzednich latach. Przy końcu 1939 r. wydajność wynosiła 41%, co stanowi 70% wyd. teoretycznej. Zużycie alkoholu na 1 tonę syntetycznego kauczuku spadło z 3,288 tony w 1938 r. do 2,806 tony w 1939 r.

Jak wynika z literatury, [3]) stosowany katalizator składa się z MgO - 40 - 50%; Al_2O_3 —2 —3%; Fe_2O_3 —śl; ZnO — śl; SiO_2—10-- — 12%; CO_2 - 3 - 10%; SO_3 śl.

Próbki katalizatora, poddanego badaniom promieniami Rentgena wykazały obecność głównie drobnokrystalicznego $Mg(OH)_2$, wolnej krzemionki jako kwarcu, węglanu wapnia i kaolinu (Al_2O_3 — $2SiO_2$. $2H_2O$). Trwałość katalizatora 2 - 3 lat. Nie zauważono na nim odkładania się żywic.

Metoda Carbon and Carbide.

stosowana była w St. Zj. Ameryki w czasie wojny. W chwili obecnej wszystkie fabryki produkcji butadienu ze spirytusu w St.

1) f. Standard Oil Company of New Jersey - oraz f. Carbon and Carbide.

2) H. Barron Modern Synthetic Rubbers (1945). str. 81—84.

3) Final Report Nr 356 Item Nr 22 Characterisation of butadiene catalyst by X-ray and chemical analysis.

Zjednoczonych wstrzymały swą pracę ze względu na wysoką cenę spirytusu.

Jak zaznaczono wyżej, produkcja butadienu zachodzi w dwu stadiach. W pierwszym alkohol na jednym katalizatorze ulega przemianie na aldehyd octowy. W drugim stadium, nad innym katalizatorem, mieszanina alkoholu i aldehydu ulega przemianie na butadien, który oddziela się od produktów ubocznych. Nieprzereagowany alkohol i aldehyd octowy zawracają do procesu.

Dużą wagę przypisuje się w tej metodzie dobremu rozkładowi temperatury w warstwie kontaktu. Osiąga się to przez zastosowanie **konwertorów rurkowych ze sztucznym regulowaniem ciepła.** Konwertory posiadają po 753 stalowe rury długości 6,0 m i 76 mm średnicy, a wypełnione są katalizatorem.

Rury dla umożliwienia dobrej regulacji temperatury są otoczone cyrkulującą kąpielą ciekłą, tzw. „dowtherm" (dwufenyl + tlenek dwufenylu). Produkcja 20.000 ton rocznie wymaga 12 konwertorów wyżej opisanych: 4 do konwersji alkoholu na aldehyd i 8 konwertorów, produkujących butadien za pomocą drugiego katalizatora.

Wydajność wynosi 1,0 kg butadienu z 3,79 l spirytusu. Aktywność katalizatora spada po pewnym czasie tak, że **należy prowadzić regenerację,** przepuszczając powietrze celem utlenienia wydzielonego w reakcji ubocznej węgla. W czasie jednego przejścia ok. 4,5 kg mieszanki alkoholowo-aldehydowej należy odparować, by otrzymać 0,45 kg butadienu. Pozostałość zawraca do ponownego użycia. Otrzymuje się butadien 97% czystości.

Metoda Chemicznego Instytutu Badawczego

(W Ameryce znana p.n. Publicker Process)[4])

W 1936 r. opracowano w Ch. I. B. w Warszawie metodę otrzymywania butadienu bezpośrednio ze spirytusu z wydajnością około 20—23%, później wydajność dochodziła nawet do 27% butadienu w stosunku do zużytego spirytusu. W 1937 r. zorganizowano towarzystwo „Zakłady Chemiczne — Dębica".

Pierwsza na świecie, poza Z.S.R.R., fabryka syntetycznego kauczuku w Dębicy została uruchomiona 1 sierpnia 1938 r.

Produkcja osiągała w końcowym okresie 1000 t sztucznego kauczuku t. zw. „k e r u" rocznie. Metoda ta została przeszczepiona na teren St. Zjednoczonych, ulegając równocześnie pewnym ulepszeniom tak, że wydajność butadienu podniesiona została do 33%.

Na podstawie umowy, prawa do korzystania z tej metody na St. Zjednoczone zostały odstąpione firmie Publicker Alkohol Co. Firma ta wybudowała fabrykę na produkcję 20.000 ton butadienu rocznie. Fabryka jest obecnie nieczynna z powodu, jak zaznaczono, wysokiej ceny spirytusu. Firma Publicker Alkohol Co utrzymuje swą fabrykę w gotowości dla ewentualnego uruchomienia, gdy melasa, jako surowiec będzie dostępna dla produkcji taniego spirytusu.

Opis metody:

W tej metodzie stosuje się sam spirytus. Pary jego są kierowane nad katalizatorem przy ok. 400°, przy czym ma miejsce znaczna konwersja na butadien. Butadien oddziela się od innych produktów reakcji. Podobnie jak przy poprzedniej metodzie k o n w e r t o r j e s t r u r o w y, posiada rury długości 3,0 m (10 stóp) i 38 mm średnicy. Są one ogrzewane zapomocą cyrkulującej kąpieli ze stopionych soli ($KNO_3 + KNO_2$)[5]).

W czasie pracy **katalizator ulega zatruciu naskutek odkładania się węgla.** Dlatego, po **4-ro godzinnej pracy katalizatora, przeprowadza się regenerację** katalizatora w ciągu 2 godzin z pomocą pary i powietrza.

Katalizator składa się z tlenków MgO + SiO_2,[6]) a nie, jak mylnie podał H. Barron, z soli uranu.

Przewaga metody nad metodą Carbon and Carbide polega na tym, że alkohol podlega przemianie na butadien w jednym stadium. W jednej reakcji konwersja sięga 75%.

Wydajność butadienu wynosi 2,3 funty na gallon 95% spirytusu. Są wszelkie dane na zwiększenie wydajności do 2.5 funtów na gal-

[4]) H. Barron l. c. 81 — 84.

[5]) Zapewne dla lepszej wymiany ciepła stosuje się mieszadła.

[6]) Metoda opatentowana została w St. Zj. Ameryki jako pat. U.S.A. 2357855 (1944).

lon, co odpowiadałoby 1,23 kg butadienu na 3,79 l. spirytusu 95%. Butadien otrzymuje się 80% czystości w mieszaninie z butylenem i łatwo daje się dalej oczyścić do 99,5% czystości z pomocą selektywnej absorbcji przez związek soli miedziowo-amonowo-octowych.

Produkty uboczne poza butadienem zawierają głównie, licząc na wprowadzony spirytus:

Butylen	5,5%
propylen	1,0%
etylen	6,0%
aldehyd octowy	2,3%
frakcję alkoholową 10—92°C	12,0%
wodę	36,0%
metan, etan	1,0%
wodór	1,7%
CO_2,CO	1,3%

Otrzymywany w tej metodzie etylen (5,0—6,0%) może być użyty w produkcji styrenu. Ilość ta pokrywa więcej niż połowę zapotrzebowania etylenu przy produkcji styrenu; ten ostatni jest potrzeby przy polimeryzacji i produkcji kauczuku typu GR-S, względnie Buny S-3. Butylen może być użyty do produkcji izobutylenu, lub alkoholu butylowego. Eter zużyty być może do otrzymywania eylenu, lub do celów leczniczych. Wreszcie frakcja od 10 — 92°C, po uwodornieniu nadaje się jako wartościowe dodatki do mieszanek napędowych, lub jak wodór na opał.

Porównanie metod produkcji butadienu z alkoholu

	Metoda Carbon and Carbide	Metoda Publicker (Chem. Inst. Bad).
Przemiana alkoholu w aldehyd octowy	50%	
Ilość kg. alkoholu, jaką należy odparować, by otrzymać 1 kg butadienu	10	5
Ilość kg kondensatu, zawracająca do ponownego użycia na 1 kg butadienu	8	1,5
Konwertor		
Materiał reaktora	stal	stal [7])
Wewnętrzne średnice rur	76 mm	38 mm
Metoda ogrzewania	„Dowtherm"	Stopiona mieszanina soli eutektycz.
Temperatura ogrzewania	315°	405°
Cykl		
Konwersja	6 dni	4 godziny
Regeneracja katalizatora	1 dzień	2 „
Czas konwersji w %	85%	66,7%
Produkcja		
Ilość kg butadienu na godzinę na 1 kg katalizatora	podczas konwer. 1,5	3,6
	przeciętnie 1,3	2,4
Wydajność kg czystego butadienu z 1 l. alkoholu (100%-go przy 20°C)	0,274 kg 0,288 „	0,250 kg 0,262 „
Czystość surowego butadienu	97%	80% z tym, że po selektywnej absorbcji 99%

[7]) zapewne wykładana materiałem obojętnym względem butadienu.

Porównanie met. Carbon and Carbide z metodą t. zw. Publicker Process (Chem. Inst. Badawczego)

Biorąc pod uwagę oba procesy, należy stwierdzić, że odparowywanie alkoholu, ani też przepuszczanie przez katalizator, nie jest trudną operacją. W poniższej tablicy zestawiono porównawczo dane dla obu metod.

O ile można zorientować się w metodzie Chemicznego Instytutu Badawczego, poza granicami Polski zostały wprowadzone następujące ulepszenia:

1. Skrócony cykl pracy katalizatora z ok. 8 do 4 godz., dzięki czemu praca odbywa się z wyższą wydajnością.

2. Wprowadzono konwertory rurkowe o Ø rur 38 mm, zamiast kolumny, wypełnionej katalizatorem, co pozwala prowadzić reakcję w warunkach bardziej jednostajnej temperatury.

Ulepszenia te wpłynęły na pewne zwiększenie ogólnej wydajności butadienu.

Otrzymywanie butadienu z 2,3-butylenoglikolu fermentacyjnego

W Niemczech otrzymywano butadien, lecz (co należy podkreślić) z synt. 1,3 butylenoglikolu (z acetylenu poprzez aldol) względnie z synt. 1,4-butylenoglikolu (butandiolu w met. Reppe'go).

Jak wynika z ostatnich publikacyj amerykańskich, [8]) została podjęta przez f. Seagram Company budowa fabryki półtechnicznej produkcji butyleno-glikolu drogą fermentacji materiałów,zawierających skrobię lub cukier.

Proces produkcji butadienu w tej metodzie przedstawia się następująco:

1. Otrzymywanie 2,3 butylenoglikolu drogą fermentacji cukru lub zbóż.

2. Odparowanie brzeczki do $^1/_3$ początkowej objętości.

3. Usuwanie butylenoglikolu przez selektywną ekstrakcję lub destylację.

4. Konwersja butylenoglikolu w fazie pary w metodzie katalitycznej.

Fermentację zboża prowadzi się z pomocą **aerobacter aerogens** w ciągu 40 godzin. Przemiana skrobi w 2,3 butylenoglikol zachodzi z 90% wydajnością. Największe trudności są w oddzieleniu butylenoglikolu z brzeczki. Najlepszym selektywnym rozpuszczalnikiem, stosowanym do ekstrakcji butylenoglikolu jest alkohol butylowy. Ostatnią konwersję butylenoglikolu do butadienu przeprowadza się drogą przemiany 2,3 butylenoglikolu w dwuoctan butylenoglikolu, który poddaje się pirolizie przy 500° z wydajnością 88% [9]). Otrzymuje się butadien 99% czystości. Z 1 buszli ziarna otrzymuje się 6,8—7,5 funtów butadienu. Przyjmując w najlepszym razie dla metody Publicker wydajność 2,5 funtów butadienu z 1 gal. alkoholu [10]), można byłoby otrzymać z 1 buszli 6,25 funtów butadienu. Dane rosyjskie [11]) podają, że na wyprodukowanie 1 t kauczuku trzeba zużyć 4,86 t zboża, co ma stanowić dwa razy mniejsze zużycie w porównaniu nawet z metodą Lebiediewa. Koszt butadienu otrzymanego tą drogą ma wynosić 10 centów za funt butadienu, co stanowi 22 centy za kg. Koszt kauczuku, wyprodukowanego tą metodą, wyniósłby ok. 44 centów za 1 kg, a więc mimo wszystko ok. 2 razy więcej, niż przez odwodornianie butanu. Przy produkcji w U.S.A. 600.000 ton kauczuku rocznie trzeba by było zużyć 5% zbiorów zboża, co stanowi 120 milionów buszli.

Nowsze metody otrzymywania butadienu

Ostatnie publikacje, dotyczące produkcji butadienu świadczą o poszukiwaniach nowych źródeł i metod otrzymywania m. in.:

1. Przepuszczając acetylen przez katalizator w temp. 700 — 900°, przy czasie zetknięcia 2 sek., osiąga się konwersję ok. 30% acetylenu. 45% produktu stanowi butadien. (Pat. ang. 578086, 1946, I.C.I.).

2. Przy krackingu cykloheksanu w obecności powietrza w temp. 800 — 875° otrzymuje się butadien z wydajnością 41,1 — 49,6% (Pat. ang. 567913, 1945, I.C.I.).

---

[8]) Christensen „India Rubber-World" 1942, 34, 1260.

[9]) Elder, Ind. Eng. Chem. 1942, 34, 1260; Schiepp L. E. Ind. Eng. Chem. 1945, 37, 884-9; Morell S. A., Geller H. H. Lathrop E. C., Ind. Eng. 1945, 37, 877—82.

[10]) Przyjmując wyd. alkoholu 2,5 gallona z 1 buszli zboża.

[11]) J. N. Kapłunow P. I. Pawłowicz i inn. „Technologia zamenitelej koży" II str. 24. (1944).

3. Ciekawą metodę podaje Cities Service Oil Co U. S. 2412762 (1946) dla otrzymywania 1,3-butadienu z propenu (propylenu) i aldehydu mrówkowego. Reakcję prowadzi się w dwu stadiach kondensacji i odwadniania:

$$CH_3-CH=CH_2+HCHO \xrightarrow[7\ atm.\ kataliz.\ HBF_4]{80°/2\ min.} CH_3—CH=CH\,.\,CH_2OH$$

$$CH_3—CH=CH—CH_2OH \xrightarrow[0{,}7\ atm.\ kataliz.\ ZrO_2]{-H_2O\ 80°/5\ min.} CH_2=CH—CH=CH_2$$

4. Jak wynika ze schematu poniższego, metodą „przyszłości" otrzymywania butadienu jest selektywne uwodornianie winyloacetylenu:

$$\text{Acetylen} \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2=CH—C\equiv CH$$

$$\xrightarrow[\text{uwodornianie}]{\text{Selektywne}} CH_2=CH—CH=CH_2$$

Pomyślnie prowadzone prace w Z.S.R.R. (Klebańskij A. D., Popow L. D. i Cukerman N. J. Żurnał Obszczej Chimii t. XVI 12, 2083) (1946) wykazały selektywność uwodorniania wodorem in statu nascendi lub z pomocą $CrCl_2$ z wydajnością prawie teoretyczną. Rozpracowanie metody w skali technicznej da źródło taniego butadienu.

S u m m a r y:

A review of some developments of butadiene manufacturing methods, namely:

1) Lebiediew's,
2) Method of Carbon and Carbide,
3) Publicker's Co of Warsaw Chemical Research Institute,
4) Fermentation method of manufacturing of 2,3 butyleneglycol,
5) Some latest methods.

Nowoczesny Przemysł Gumowy

Inż. J. Żurakowska

Od czasu wiekopomnych odkryć Hancock'a i Godyear'a aż do końca 19-go wieku przemysł gumowy czynił stosunkowo nieznaczne postępy i zasadniczo główne procesy technologiczne nie uległy większym zmianom. Ogólny rozwój przemysłu oraz motoryzacji w bieżącym stuleciu wpłynął na wzmożenie wysiłków nad rozbudową przemysłu gumowego, przy czym „tajemnice majsterskie" musiały ustąpić systematycznym pracom badawczym, opartym na podstawach naukowych. Niedobory surowcowe wywołane przez blokadę gospodarczą w czasie pierwszej wojny światowej stały się bodźcem do pogłębienia tych wysiłków, w wyniku czego powstała w Niemczech pierwsza fabryka kauczuku syntetycznego. Wprawdzie produkcja ta została zaniechana po zawarciu pokoju, jednak zainteresowanie syntezą kauczuku nie wygasło i zespoły uczonych głównie w Niemczech i w Rosji kontynuowały prace badawcze, osiągając coraz lepsze wyniki.

W latach od 1933 — 1939 r., na plan pierwszy wysunęły się Niemcy, które w ramach ogólnych zbrojeń rozbudowały ten przemysł na dużą skalę.

Druga wojna światowa, a zwłaszcza odcięcie plantacji kauczuku naturalnego przez Japończyków, skierowały wszystkie wysiłki krajów sprzymierzonych w kierunku rozbudowy oraz ulepszenia kauczuków syntetycznych.

W nieprawdopodobnie krótkim czasie powstały (głównie w Ameryce) nowe, olbrzymie zakłady przemysłowe, zaopatrzone w całkowicie nowoczesne urządzenia, które musiały pokryć ogromne zapotrzebowanie zmotoryzowanej armii. Poniżej rozpatrzymy główne linie rozwoju przemysłu gumowego w tym okresie, dotyczące zarówno zastosowania nowych surowców, maszyn i procesów technologicznych, jak i udoskonalania gotowych wyrobów.

W dziedzinie surowców okres ten odznacza się, jak wspomniano wyżej, ogromnym rozwojem różnego rodzaju kauczuków, w pierwszym rzędzie butadienowych.

A więc Niemcy produkują cały szereg polimerów butadienu, znanych jako Buna 32, Buna 85 i Buna 115, a następnie polimerów mieszanych butadienu ze styrenem, zwanych Buną S i Buną SS, oraz polimerów butadienu z nitrylem kwasu akrylowego, zwanych Perbunanem i Perbunanem Extra, odznaczających się dużą odpornością na działanie olejów. Rosja znów wytwarza tak zwane SK, otrzymywane przez polimeryzację butadienu wobec sodu metalicznego, przy czym tworzywo to oznaczano symbolem SKB, gdy było produkowane z butadienu otrzymywanego z alkoholu, oraz SKA, gdy butadien uzyskiwano z ropy naftowej. Około 1939 r. rozpoczęto w Ameryce produkcję polimerów butadienu z nitrylem kwasu akrylowego, znanych na rynku pod nazwą Amerinal i Hycar, zbliżonych w swych własnościach do niemieckiego Perbunanu. Produkcję Buny S, znanej następnie pod nazwą GRS uruchomiono na skalę przemysłową dopiero w drugiej połowie wojny, przy czym wysunęła się ona szybko na czołowe miejsce, jako podstawowy surowiec, stosowany powszechnie do wytwarzania opon.

Poza tym wcześniej jeszcze, bo począwszy od roku 1931 produkowano w Ameryce Neopren, zwany również GRN, który otrzymywano przez polimeryzację 2-chlorobutadienu, przy czym, zależnie od sposobu przeprowadzenia polimeryzacji, wytwarzano rozmaite odmiany neoprenu E,G,N,I,K, posiadające różne własności mechaniczne. Wielką zaletą neoprenu jest jego niepalność. Odznacza się on również tym, że jest stosunkowo niewrażliwy na obecność miedzi i można go stosować do izolowania drutów miedzianych bez konieczności ich uprzedniego cynowania.

Od niedawna produkuje się pewną odmianę tego tworzywa, tak zwany Neopren Z, otrzymywany przez polimeryzację mieszaną butadienu z chloroprenem. Polimer chlorobutadienu otrzymuje się również w ZSRR pod nazwą Sowprenu. Ostatnio sygnalizują z Ameryki ukazanie się nowego przedstawiciela kauczuków neoprenowych, w którym chlor zastąpiono fluorem. Tworzywo to, otrzymane przez polimeryzację mieszaną 80—97% 2 fluoro-butadienu z nitrylem kwasu akrylowego, odznacza się jakoby zwiększoną odpornością na działanie rozpuszczalnika oraz niskich i wysokich temperatur.

Inną odmianą kauczuków butadienowych są tak zwane kauczuki butylowe, znane również jako G.R.I., wytwarzane przez polimeryzację mieszaną izobutylenu z dodatkiem butadienu lub izoprenu.

Dodatki te stosuje się w ilości koniecznej do przebiegu wulkanizacji tak, że zwulkanizowany kauczuk butylowy jest, praktycznie biorąc, chemicznie nasycony, co tłumaczy nam niespotykaną dotychczas odporność tego tworzywa na starzenie. Stosowanie antyutleniaczy jest w tym przypadku całkowicie zbędne, a obecność miedzi lub manganu w mieszance nie wywiera żadnego wpływu na trwałość gotowego wyrobu.

Znany jest również w przemyśle polimer izobutylenu, produkt nie podlegający wulkanizacji i stosowany głównie jako dodatek do innych kauczuków w celu zwiększenia odporności na starzenie.

W Niemczech nosi on nazwę Opanolu, w Ameryce Vistanex'u.

Poza kauczukami butadienowymi otrzymywano również inny typ kauczuków syntetycznych, oparty na wielosiarczku etylenu zwany Thiokolem. Produkcja tego materiału nie rozwinęła się należycie, gdyż nastręcza on duże trudności w przeróbce, posiada jednak bezwzględnie największą odporność na działanie olejów, rozpuszczalników organicznych, a specjalnie pochodnych ropy naftowej, jak również dużą wytrzymałość na starzenie pod wpływem światła słonecznego, ozonu lub tlenu.

Na tych samych surowcach oparta jest grupa Perdurenów, produkowanych w dużej ilości w Niemczech.

Odmienny zupełnie typ tworzyw stanowią tak zwane kauczuki silikonowe, utworzone z cząsteczek o budowie łańcuchowej, krzemowo-tlenowej. Materiały te, znane już dawniej z obszernych prac prof. Kippinga, zostały wprowadzone do przemysłu dopiero w czasie wojny, przy czym wykazały cenne zalety, a mianowicie znaczną odporność na działanie ciepła, tak, że, praktycznie biorąc, nie tracą one swych elastycznych własności w granicach temperatur od —85 do +200°C.

Równocześnie z rozwojem kauczuków syntetycznych, których produkcja, wynosząca np. w Ameryce parę tysięcy ton w 1941 r., wzrosła do 800.000 ton w 1944 r., prowadzo-

no cały szereg badań nad innymi roślinami kauczukodajnymi.

I tak w Rosji rozpoczęto uprawę Kok-Saghyzu i Tay-Saghyzu, z którego w roku 1944 otrzymano 50.000 kg kauczuku, podczas gdy w Ameryce założono plantacje rośliny, zwanej Guayule, mogące zaopatrzyć przemysł w około 50.000 kg kauczuku rocznie. Uprawa jednak tych roślin w czasie pokojowym okazała się nierentowna.

W dziedzinie wszelkich dodatków i wypełniaczy do mieszanek okres ostatnich lat 10 nie przyniósł nic rewelacyjnego, chociaż oczywiście i w tym zakresie uczyniono pewne postępy.

Na plan pierwszy wysunął się problem właściwego doboru sadz, które jak wiadomo stosuje się w znacznej ilości do mieszanek bunowych, dzięki czemu uzyskują one dopiero odpowiednie własności wytrzymałościowe. Doświadczenia Anglosaskie wykazały przy tym, że pewne gatunki sadz aktywnych, dające dobre wyniki z kauczukiem naturalnym, nie nadawały się np. do wyrobu opon z buny, gdyż powodowały ich znaczne nagrzewanie się. Przeprowadzono więc cały szereg badań systematycznych, ustalając przy pomocy mikroskopu elektronowego dane, dotyczące wielkości cząsteczek, budowy powierzchni itp., co pozwoliło na dokładniejsze określenie wzmacniających własności różnych gatunków sadz w mieszankach bunowych. Z drugiej strony, chcąc zwiększyć zdolność klejenia się mieszanek z buny, dość sztywnych z natury, wprowadzono szereg nowych plastykatorów, utworzonych z wyciągów aromatycznych jak Vibad i Hibad, lub też pochodnych kumaronu.

Ciekawa wzmianka ukazała się niedawno o zastosowaniu olejów silikonowych, jako zmiękczaczy, przy czym uzyskano zwiększenie odporności gumy na ścieranie. Jeżeli chodzi o składniki wzmacniające, to zaczęto stosować krzemian wapnia w ilości 25% do 75%, w stosunku do zużytej sadzy, co znacznie podniosło wytrzymałość na rozerwanie.

W dziedzinie urządzeń obserwujemy dość wyraźne postępy, które postaramy się pobieżnie omówić.

A więc wprowadzono specjalną maszynę do uplastyczniania buny na zimno zwaną plastykatorem Gordona, zastosowanie którego skraca pięciokrotnie czas mastykacji, przy czym otrzymuje się bardziej jednorodny produkt.

W walcarkach zaczęto stosować łożyska rolkowe, jak również łożyska z mas plastycznych chłodzone wodą, co dawało doskonałe wyniki, zwłaszcza przy walcarkach mniejszych rozmiarów.

Zaczęły się również rozpowszechniać specjalne urządzenia, służące do automatycznego nacinania mieszanek oraz zdejmowania ich z walców. Urządzenie to, poza oszczędnością na robociźnie, zapewnia większe bezpieczeństwo pracy.

W budowie wytłaczarek wprowadzono ulepszenia głównie w kontroli temperatury, przy czym zastosowano ogrzewanie olejem, krążącym pomiędzy ogrzanym zbiornikiem, a głowicą i munsztukiem wytłaczarki.

Rozpowszechniły się również urządzenia, łączące w sobie walcarki do podgrzewania mieszanek oraz wytłaczarki, pobierające automatycznie gumę z walców, co zapewnia większą ciągłość pracy oraz oszczędność na robociźnie. W ogólnej budowie kalandrów nie wprowadzono zmian zasadniczych, zaopatrzono je tylko w b. precyzyjne urządzenia do mierzenia grubości gumy, posługując się przy tym mikrometrami magnetycznymi, lub czujnikami pneumatycznymi. Temperatura poszczególnych walców podlega oczywiście dokładnej kontroli, a także temperatury wody, lub pary wchodzącej, lub wychodzącej z każdego walca.

W Niemczech skonstruowano specjalny typ kalandra trzy lub czterowalcowego, w którym jeden walec daje się przesuwać w płaszczyźnie poziomej, przez co można wpływać na strzałkę ugięcia walca.

Każdy z walców zaopatrzono w osobny napęd, co pozwala każdorazowo zmieniać frykcję w zależności od potrzeby. Udogodnienie to wprowadzono również do walców, przy czym można w nich zmieniać też kierunek obrotów, co jest pożądane zwłaszcza w wypadku przeciążenia walców przez wprowadzenie zbyt dużej ilości zimnej mieszanki lub kauczuku, którą w ten sposób łatwo można usuwać bez konieczności rozsuwania walców. Walcarki zaopatrzono ponadto w amperomierze, wykazujące natężenie prądu, co pozwala na uniknięcie szkodliwego przeciążenia.

W dziedzinie form do wulkanizacji ulepszenia poszły głównie w kierunku zastoso-

wania specjalnych gatunków żelaza lanego, lub stali, odpornych na korozję.

Powierzchnie, zwłaszcza większych form, poddawano azotowaniu, co dało lepsze wyniki, aniżeli inne metody utwardzania powierzchniowego. Trwałość form można również zwiększyć przez chromowanie, co równocześnie wpływa dodatnio na wygląd zwulkanizowanych w nich wyrobów. Formy wykonuje się również metodą elektrolityczną, przez co unika się kosztownej obróbki mechanicznej. W tym celu wytwarza się model z jakiejś masy plastycznej, łatwej do obróbki, powleka się go cienką warstwą metalu, po czym stosuje jako elektrody, osadzając na nim warstwę stopu niklu odpowiedniej grubości. Następnie model z masy plastycznej usuwa się, pozostawiając gładką, lustrzaną powierzchnię, a samą formę osadza się w oprawie z żelaza lanego, lub stali.

Wprowadzono również niedawno nową metodę formowania przez wtryskiwanie mieszanki do gorącej formy, gdzie podlega ona wulkanizacji. Urządzenia, stosowane do tego celu, podobne w konstrukcji do znanych urządzeń, służących do przerobu mas plastycznych, rozpowszechniły się ostatnio zarówno w Anglii, jak i w USA, dają bowiem przy dużym zmechanizowaniu znaczną oszczędność w czasie i robociźnie w porównaniu z normalną wulkanizacją na prasach. Drugą nową metodą wulkanizacji gumy jest zastosowanie tak zwanego „Radio-heating", które w praktyce ma szczególne znaczenie, zwłaszcza przy wyrobach o dużej grubości. Metoda ta została omówiona szczegółowo w jednym z poprzednich numerów naszego pisma, wobec czego nie będziemy się nią bliżej zajmować. Metoda ogrzewania za pomocą promieni podczerwonych, wprowadzona w przemyśle mas plastycznych, znajdzie prawdopodobnie zastosowanie w technologii gumy; ostatnio poświęca się jej wiele uwagi.

W dziedzinie konfekcjonowania wyrobów gumowych najwięcej starań poświęcono oczywiście oponom, jako głównemu artykułowi, zwłaszcza w okresie wojny. Zastosowano więc składane obręcze do konfekcjonowania cięższych typów opon samochodowych i samolotowych, przy równoczesnym wyeliminowaniu wielu operacji ręcznych przez wprowadzenie udoskonalonych maszyn, co przyczyniło się do znacznego zwiększenia wydajności procesu. Skonstruowanie automatów do konfekcjonowania opon wywołało olbrzymie zainteresowanie sfer przemysłowych i obecnie rozpowszechniają się one coraz bardziej.

W maszynach tych wszystkie skomplikowane operacje konfekcyjne wykonuje się automatycznie, a obsługa automatu o wydajności 720 opon na dobę ogranicza się do trzech ludzi, którzy kontrolują tylko dopływ wszystkich części składowych opony.

Wszystkie dętki są oczywiście wulkanizowane w formach zamkniętych.

Wprowadzono tu bardzo pożyteczne maszyny do łączenia końców niezwulkanizowanych dętek samochodowych; zasada ich działania polega na tym, że ogrzewany elektrycznie nóż obcina końce na wymiar i jednocześnie skleja je.

Jeżeli chodzi o zastosowanie wyrobów gumowych, to lata wojenne zwiększyły ogromnie ich zakres. Dość wspomnieć o tym, że 30 tonowy tank zawiera około tony gumy, podczas gdy nowoczesny statek wojenny zużywa około 70 ton gumy. Głównym odbiorcą stał się oczywiście przemysł motoryzacyjny, przy czym można zauważyć coraz większe rozpowszechnienie opon o niskim ciśnieniu do wozów osobowych, a ostatnio nawet do ciężarówek.

Ciekawe jest również skonstruowanie specjalnych opon do wozów wojskowych, mogących poruszać się przez dłuższy czas całkowicie bez ciśnienia.

Duże ilości różnorodnych artykułów gumowych zużywał również przemysł lotniczy, począwszy od opon wszelkiego rodzaju, przewodów, zbiorników i uszczelek, a skończywszy na specjalnych urządzeniach do odladzania, utworzonych z elastycznych rurek gumowych.

W przypadku konieczności stykania się gumy z olejami lub benzyną, nieocenione usługi oddały kauczuki syntetyczne, które wyparły w tej dziedzinie całkowicie kauczuk naturalny.

Stosowano wszelkiego rodzaju połączenia gumy z metalem, lub gumy z tekstyliami, głównie z rayonem, np. do pasów transmisyjnych i do opon.

Dużo uwagi poświęcono również wytwarzaniu gumy przewodzącej prąd, co było czasami konieczne dla odprowadzenia nagromadzonej elektryczności, np. w oponach samolotowych. Rozpowszechniły się również masy

ognioodporne, utworzone z włókien azbestowych i mieszanki neoprenu, wytrzymujące znaczną temperaturę w ciągu dłuższego czasu.

Guma jest koniecznym składnikiem do budowy osłon przeciwminowych do statków, a łodzie pontonowe budowano prawie całkowicie z gumy.

Lateks znowu okazał się niezastąpiony przy impregnacji kordu z rayonu, a gąbki lateksowe są powszechnie stosowane do obudowania rezerwoarów do benzyny dla przemysłu lotniczego.

Początkowo stosowano kauczuki syntetyczne głównie do produkcji opon oraz artykułów technicznych, w końcowych jednak latach wojny musiano, wobec coraz większego braku kauczuku naturalnego, rozszerzyć ich zastosowanie na inne wyroby gumowe. Należy jednak podkreślić, że tam, gdzie chodzi o dużą elastyczność, produkty syntetyczne nie dorównują na razie kauczukowi naturalnemu i wprowadzenie ich do tego działu przemysłu gumowego było tylko koniecznością wojenną.

Cechą charakterystyczną tego okresu jest co raz większa łączność pomiędzy przemysłem gumowym, a przemysłem mas plastycznych zarówno w dziedzinie aparaturowej, jak i stosowania pewnych dodatków mas plastycznych do mieszanek gumowych i odwrotnie.

Jako przykład przytoczę choćby wulkanizację kauczuku pochodnymi fenolu oraz dodawanie około 25% P V C do kauczuków syntetycznych typu Hycar, dzięki czemu uzyskują one znacznie większą odporność na starzenie. Wprowadzenie kauczuków akrylonitrylowych jako plastyfikatorów do P V C powoduje polepszenie własności elektrycznych, odporności na pękanie, oraz ułatwia wyjmowanie z form.

Ostatnio pojawiło się nowe tworzywo, zwane Lactoprenem, otrzymywane przez polimeryzację mieszaną akrylanu etylu z dodatkiem około 5% akrylanu chloropropylowego. Tworzywo to posiada zdolność wulkanizacji z siarką oraz większością znanych przyspieszaczy, przy czym otrzymuje się wyroby o znacznej odporności na starzenie oraz działanie rozpuszczalników. Oznacza się ono również zdolnością barwienia się na subtelne odcienie, na ogół nieosiągalne przy innych rodzajach kauczuku syntetycznego.

Jak można wywnioskować z powyższych danych, okres ostatnich lat cechuje ogromny wzrost produkcji kauczuków syntetycznych, przez co przemysł gumowy stał się wielkim przemysłem organicznym.

Jednocześnie różnorodność wytwarzanych rodzajów kauczuku umożliwiła znaczne rozszerzenie zasięgu stosowalności i powoduje obecnie wzajemne przenikanie się przemysłu gumowego i tworzyw sztucznych. Należy również podkreślić, że nowoczesne tendencje automatyzacji przemysłu nie ominęły i tego działu, pociągając za sobą znaczne usprawnienie produkcji.

S u m m a r y :

The author describes the outstanding of the Rubber Industry during the period of the war, the large scale-production of different kinds of Synthetic Rubbers their properties and aplications and the important part played by Rubber in modern life and modern warfare.

Organo - krzemowe masy plastyczne

S. Chudzyński

Materiały, obejmowane wspólną nazwą tworzyw sztucznych, czy — jak kto woli — mas plastycznych, niezależnie od innych podobieństw, posiadają zasadniczą cechę wspólną — wielką cząsteczkę. To też chemia tworzyw sztucznych rychło przestanie być gałęzią wyłącznie chemii organicznej, a obejmie wszystkie pierwiastki, których typowo nawet nieorganiczne związki posiadają zdolność do polimeryzacji.

Zdolność ta jest w wyjątkowym stopniu właściwa związkom organicznym, znamy dziś jednak kilka pierwiastków, mogących w pewnych warunkach tworzyć cząsteczki o pokaźnych rozmiarach, odbiegające swym zachowaniem daleko od naszych wyobrażeń o cechach połączeń nieorganicznych, wykazujące za to szereg własności, zbliżających je do polimerów organicznych. Na czoło wysuwają się bliscy sąsiedzi węgla — krzem i bor.

Podczas ostatniej wojny strony walczące, nie szczędząc grosza na prace badawcze dla potrzeb przemysłu zbrojeniowego, oddały ogromną przysługę nauce, umożliwiając jej rozwiązanie szeregu zagadnień, których opanowanie kosztem znacznie skromniejszych zasiłków doby pokojowej rozciągnąćby się musiało na długie lata, a może w ogóle nie dałoby pomyślnego rezultatu. Od chwili zakończenia walk coraz to nowe zdobycze wiedzy z okresu 1939/45, do niedawna jeszcze tajne, zostają przedstawione światu w kolejności może nieraz mierzonej sensacją, nie tylko wagą zagadnienia. Po bombie atomowej, radarze, penicylinie dowiadujemy się o odkryciach, znaczenie których docenia już raczej wąskie koło zainteresowanych. M. in. ukazało się ostatnio kilka artykułów, poświęconych postępom w zakresie chemii zw. krzemu. (Por. literatura na końcu artukułu).

Jak zobaczymy niżej, wyłącznie nieorganiczne połączenia krzemowe odgrywają w technice rolę mniejszą, na czoło zaś wysuwają się związki organo - krzemowe. Jednym z pierwszych ich badaczy był Friedel, który z uczniem swym Crafftsem wykrył metodę otrzymywania alkilo - silanów działaniem związków metalo - organicznych na $SiCl_4$ (1863).

$$SiCl_4 + 2\ Zn\ (C_2H_5)_2 \longrightarrow Si\ (C_2H_5)_4 + 2\ ZnCl_2. \quad (1$$

W r. 1873 inny uczeń Friedel'a, Ladenburg wykazał, że zamiast $SiCl_4$ możemy użyć ortokrzemianów alkilów oraz, że można otrzymywać związki arylo - chloro - krzemowe:

$$2\ SiCl_4 + Hg(C_6H_5)_2 \longrightarrow 2\ C_6H_5.SiCl_3 + HgCl_2 \quad (2$$

Działając zaś na $SiCl_4$ chlorkiem arylu wobec sodu — nawet pełne cztero - arylo - silany:

$$4\ ArCl + SiCl_4 + 8\ Na \longrightarrow SiAr_4 + 8\ NaCl. \quad (3$$

W r. 1899 prof. F. S. Kipping podjął na University College, Nottingham, badania nad związkami organokrzemowymi, badania, które trwać miały lat 40. W z górą 50 publikacjach (Journal of Chem. Soc.) zamknął Kipping pracę swego życia. Pierwotnie pragnął on rozstrzygnąć, czy rozkład przestrzenny 4 wartościowości krzemu przypomina budowę atomu węgla. W tym celu zsyntetyzował cały szereg związków, które następnie badano pod względem własności chemicznych i stopnia ich podobieństwa do odpowiednich związków węgla. Z biegiem czasu nagromadziła się poważna kolekcja połączeń organo - krzemowych o wyraźnych skłonnościach do polimeryzacji, co nawet uniemożliwiało badaczom otrzymywanie bardziej skomplikowanych związków o jednym tylko atomie Si. Polimeryzacja prowadziła b. często do powstawania produktów koloidalnych, których badać w owych czasach jeszcze nie umiano, podobnie, jak nie umiano analizować produktów „zesmolenia" substancji organicznej. Jak w tym ostatnim wypadku staranna kontrola wykryła zw. wielkocząsteczkowe, tak i Kipping wyodrębnił najprostsze polimery, zawierające do 4 atomów Si, obok wolnej od zanieczyszczeń innymi typami połączeń mieszaniny polimerów wyższych o trudnej do ustalenia liczbie atomów Si.

Kipping oceniał wyniki swej pracy raczej pesymistycznie. W r. 1937 na wykładzie w Royal Society oświadczył, że „zbadano większość, jeśli nie wszystkie znane organiczne pochodne krzemu i widzimy, jak mało ich jest w porównaniu z całkowicie organicznymi, a co więcej, jak bardzo jest ta nieliczna grupa ograniczona w swych reakcjach. Widoki na szybki i poważny postęp w tej dziedzinie — zdaje się — nie budzą nadziei".

A jednak, już w 6 lat później wznoszono fabrykę, wyrabiającą około 40 t. związków organo - krzemowych miesięcznie.

Wielką zasługą Kippinga było zastosowanie reakcji Grignarda do syntez organicznych pochodnych krzemu:

$$SiCl_4 + RMgBr \longrightarrow RSiCl_3 \quad (4$$

$$RSiCl_3 + RMgBr \longrightarrow R_2SiCl_2 \text{ itd.} \quad (4a$$

Tą drogą możemy otrzymać zarówno alkilo — względnie arylo - silany o jednym rodzaju rodnika, jak też, stosując kolejne podstawienie każdego z atomów Cl, wprowadzić 4 różne rodniki. Metoda ta ma dziś techniczne znaczenie.

Pracom Kippinga zawdzięczamy poznanie całego szeregu związków, wywodzących się pośrednio z połączeń typu $R_n SiX_m$ (gdzie R oznacza rodnik organiczny, X zaś chlorowiec). Chlorowiec ten ulega łatwo hydrolizie, przy czym otrzymujemy odpowiednio podstawione silanole np.:

$$2\ (C_2H_5)_3\ SiCl + H_2O \longrightarrow$$

$$2\ (C_2H_5)_3\ SiOH \xrightarrow{-H_2O} (C_2H_5)_3Si_2.O \qquad (5$$

Trój-etylo-silanol (t. w. = 184°) łatwo ulega kondensacji na sześcio - etylo - dwu - siloksan (t. w. = 231°). Dimer ten, stanowiący jeden z najprostszych związków wieloatomowych krzemu, posiada już zasadniczy zrąb wszystkich jego polimerów, naprzemian leżące atomy krzemu i tlenu.

Ta jednak grupa związków nie budziła większego zainteresowania, gdyż w procesie kondensacji brały udział tylko dwie cząsteczki. Dążąc do otrzymania ciał o większym ciężarze molowym, trzeba było wyjść z pochodnych dwuchloro - silanu.

$$(C_2H_5)_2SiCl_2 \xrightarrow{2H_2O} (C_2H_5)_2Si(OH)_2 \qquad (6$$

dwuetylo-silandiol

Proces kondensacji szedł dalej; powstała w rezultacie ciecz oleista, wrząca bez rozkładu poniżej 300°, o składzie sumarycznym: $C_4H_{10}SiO$. Ciekawsze wyniki dały prace nad produktami hydrolizy dwu - fenylo - dwuchloro - silanu. Wyodrębniono 3 kolejne związki, skondensowane liniowo, oraz 2 połączenia cykliczne, stanowiące jakby drugi, równoległy szereg polimerów. Każda jednak cząsteczka liniowa jest zdolna, prawdopodobnie w zależności od nieopublikowanych, a może jeszcze nieznanych warunków reakcji, bądź do przyłączania dalszych rodników, bądź też do zamknięcia pierścienia, a tym samym przerwania dalszego procesu.

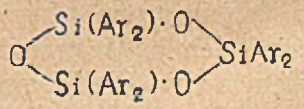
W niezbadanych pozostałościach koloidalnych spodziewamy się obecności wyższych przedstawicieli obu seryj.

Połączenia typu $RSiX_3$ stanowią podstawę najważniejszej grupy związków. Pod wpływem hydrolizy:

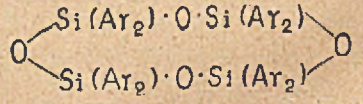
$$RSiX_3 + 2\ H_2O \longrightarrow 3\ HX + RSiO.OH \qquad (7$$

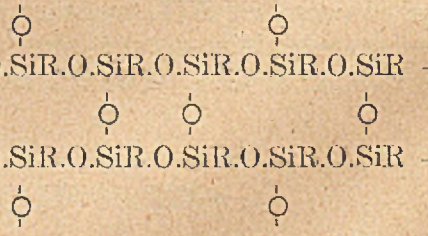
powstaje organiczna pochodna siloksanol, obok niej zaś mieszanina wielkocząsteczkowych ciał, nie posiadająca częstokroć określonego p. topnienia, w pewnych wypadkach nawet zupełnie nietopliwych ani rozpuszczalnych. Wszystkie te substancje są w temp. normalnej bezpostaciowymi proszkami albo też tworzą twarde, kruche gruzły. Uważamy je za produkt kondensacji niewyodrębnionego organo - silantriolu $RSi(OH)_3$, zdolnego do wiązania się tak liniowo, jak pierścieniowo, a wreszcie do tworzenia struktur przestrzennych.

$HO.Si(Ar_2).O.Si(Ar_2).OH$
cztero - fenylo - dwu - siloksandiol (t.w. 113°)



$HO.Si(Ar_2).O.Si(Ar_2).O.Si(Ar_2).OH$
sześcio - fenylo - trój - siloksandiol (t.w.112°)
$HO.Si(Ar_2).O.Si(Ar_2).O.Si(Ar_2).O.Si(Ar_2).OH$
ośmio - fenylo - cztero - siloksandiol (t. w. 128,5°).





To ostatnie odkrycie miało duże znaczenie techniczne. Związki o budowie charakterystycznej dla wielu cennych tworzyw organicznych musiały mieć zasadniczo podobne własności. Z drugiej strony cząsteczką podstawową połączeń organokrzemowych jest grupa siloksanowa, ta sama, co w krzemianach. nasuwało się więc przypuszczenie, że nowe te ciała będą dobrymi izolatorami elektrycznymi. Odporność ich wreszcie na wpływy termiczne będzie znacznie większa, niż związków organicznych.

Około r. 1930 w ZSRR. i USA. rozpoczęto prace nad otrzymywaniem na skalę techniczną związków organokrzemowych o określonych własnościach.

W ZSRR. opatentowano (1935 r.) metodę otrzymywania organo - silanów z $SiCl_4$ i prostych węglowodorów nienasyconych (acetylen, etylen). W latach 1938-38 opracował Andrianow i Kotow sposób otrzymywania alifatycznych i aromatycznych pochodnych siloksanolu, z których wyrabiano żywice termicznie stałe, stanowiące w mieszaninie z olejami schnącymi dobre izolatory. W stanie czystym były niestety zbyt kruche.

W tym samym okresie w Stanach Zj. kilka instytucji prowadziło analogiczne badania. W r. 1943 nastąpiła fuzja między Dow Chemical Company a Corning Glass Works i współpracującymi z tą ostatnią zakładami (Mellon Institute i Westinghouse Electric Corporation). Nowopowstałe przedsiębiorstwo „Dow Corning Corporation", rozporządzające już obfitym materiałem teoretycznym, wybudowało wytwórnie sztucznych tworzyw organokrzemowych, „siliconów" (nazwę tę wprowadził Kipping pierwotnie dla krzemowych analogów ketonów), opartą na metodzie Grignarda, o miesięcznej produkcji 40—50 t.

Konkurencyjna General Electric Company wybudowała w tym samym okresie zakład doświadczalny o wydajności 2 t./mies., w którym badano możliwości produkcji nowego szeregu pochodnych krzemowych. Główną zasługę G.E.C. stanowi opracowanie nowej metody otrzymywania produktów przejściowych. Polegała ona na ogrzewaniu w temp. około 300° chlorowcopochodnych organicznych z dokładną mieszaniną krzemu z miedzią lub srebrem.

$$Si + 2\ CH_3Cl \longrightarrow (CH_3)_2SiCl_2 \qquad (8$$

Prawdopodobnie rozproszony metal tworzy pośrednie połączenie metaloorganiczne:

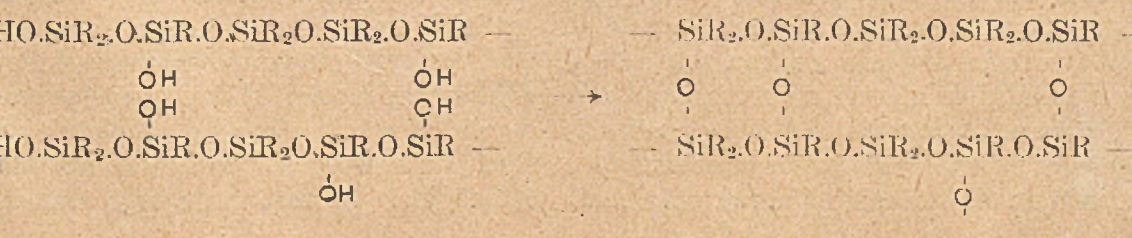
$$CH_3Cl + Cu \longrightarrow CH_3CuCl. \qquad (9$$

Najkorzystniej przebiega ten proces z chlorkiem metylu w temp. 280 — 300°

Otrzymujemy wówczas mieszaninę metylochlorosilanów, wśród których najważniejszym jest dwu - metylo - dwuchloro - silan (t. w. 70°) oraz w pokaźnej jeszcze ilości występujący metylo - trójchloro - silan (t.w. 76°). Mniej znaczącymi składnikami są trójmetylo - chlorosilan (t.w. 57°) i metylo - dwuchlorosilan (t. w. 42°). Ponieważ możność dokładnej kontroli stopnia polimeryzacji jest uwarunkowana wysoką czystością surowca, zagadnienie jego oczyszczania gra poważną rolę. Służą do tego celu kolumny rektyfikacyjne o b. dużej ilości półek ze względu na małe różnice temp. wrzenia (80—100 półek). Koszty produkcji tą metodą będą niższe, niż sposobem Grignarda. Niestety, nie potrafimy jeszcze tą drogą otrzymywać dowolnego związku z dobrą wydajnością, metoda więc Grignarda na razie mieć będzie większe znaczenie.

W b. prosty sposób otrzymać możemy z dwuchloro - dwumetylo - silanu powłoki nieprzemakalne na papierze lub tkaninie, a także na szkle, czy wyrobach ceramicznych. Wystarczy w tym celu poddać dany przedmiot krótkiemu działaniu par odczynnika, wiążącego się prawdopodobnie z powierzchniowymi grupami wodorotlenowymi lub atomami metali. Jeśli podkładem jest materiał celulozowy, niezwłocznie po impregnacji należy go zobojętnić, aby uniknąć szkodliwego wpływu powstałego w reakcji HCl. Godne uwagi, że tak impregnowany sączek z jednej strony zupełnie nie pochłania wody, z drugiej zaś strony pozostaje przepuszczalny dla gazów i innych cieczy. Wyroby ceramiczne korzystniej jest powlekać płynnym poli - dwumetylo - silikonem, następnie zaś poddać działaniu odpowiedniej temp. Przy impregnacjach należy zwracać uwagę na czystość powierzchni; tłuszcz, kurz — psują wartość powłoki.

Główny sposób otrzymywania żywic silikonowych polega na: 1) preparacji polimeru łańcuchowego o określonej zawartości grup OH i 2) następnej jego kondensacji:

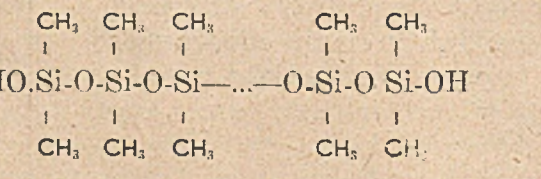


W tym celu polimer pośredni rozpuszcza się w toluenie, otrzymując lakier o wysokiej lepkości, który po wysuszeniu i ogrzaniu do 175 — 250° przechodzi w nierozpuszczalną powłokę, wytrzymującą bez szkody dłuższe działanie temp. 175 — 200°.

Chcąc otrzymać żywicę o określonych cechach, musimy przestrzegać z dużą ścisłością doboru podstawników organicznych i zawartości grup wodorotlenowych, zmieniając zaś stosunki tak ilościowe, jak i jakościowe otrzymać możemy żywice o szerokim wachlarzu własności, ustalanych na drodze doświadczalnej.

Jeszcze w dobie laboratoryjnego przygotowania zwrócono baczną uwagę na 2 spodziewane zalety żywic silikonowych, jako izolatorów; dużą stałą dielektryczną i wyższą odporność na działanie temp. Doświadczenie wykazało, że istotnie, jeśli dotychczas stosowane izolacje, złożone z tworzywa organicznego i materiałów celulozowych, względnie azbestowych i szklanych, wytrzymują na dłuższą metę temp. odpowiednio 100 — 120°, to użycie azbestu (wzgl. miki) oraz żywicy silikonowej podnosi tę granicę do 160°, nie skracając czasu jej trwania. Duże przy tym znaczenie ma fakt, że izolacja taka jest nieprzepuszczalna dla wody, ani wodnych roztworów (kopalnie, magazyny chemiczne).

Poszukując odpornej na temp. namiastki izolacyj kauczukowych, otrzymano substancję, zasługującą na miano kauczuku silikonowego. Różni się on od innych namiastek kauczuku brakiem węgla w łańcuchu głównym, składającym się z cegiełek dwumetylosiloksanu:



Otrzymuje się go w postaci podobnej do gumy, przezroczystej masy, lub gęstej galarety, z b. czystego dwumetylo - dwuchloro - silanu przez ogrzewanie z HCl lub aktywnymi chlorkami metali. Chcąc nadać mu własności gumy, należy wprowadzić wiązania poprzeczne. W tym celu poddaje się kauczuk silikonowy z dodatkiem nieorganicznych napełniaczy procesowi, przypominającemu wulkanizację, a prawdopodobnie polegającemu na utlenianiu ściśle dobranymi dawkami nadtlenków organicznych. Wulkanizacja siarkowa, odgrywająca pierwszorzędną rolę w procesie przerobu kauczuków organicznych na gumę, nie znajduje tu zastosowania wobec braku wiązań podwójnych. O wiele czynniejszy tlen, którego działanie na kauczuki organiczne jest ciągle jeszcze trudne do kontrolowania i dlatego rzadziej znajdujący zastosowanie w przemyśle gumowym (np. plastyfikacja buny lub otrzymywania rubbone'ów z kauczuku naturalnego), mając do czynienia z trwalszą strukturą łańcucha siloksanowego, pozwala na kierowanie procesem. Techniczna strona przypomina również wulkanizację kauczuku — polega na prasowaniu względnie wytłaczaniu w temp. około 150°. Chcąc otrzymać produkt o możliwie najlepszych własnościach mechanicznych, musimy jednak ogrzewać przez dłuższy czas do 250°. Elastyczność jego jest mniejsza, niż w wypadku innych kauczuków. Wydłużenie przy zerwaniu waha się między 100 a 300%, wytrzymałość wreszcie na zerwanie jest odpowiednio mniejsza, da się jednak poprawić przy pomocy wkładek. Cechuje się dobrą odpornością na działanie tlenu i temp. nawet ponad 200°.

Jednym z najcenniejszych odkryć Dow - Corning był smar izolacyjny, znajdujący zastosowanie do izolacji świec silników lotniczych. Otrzymano go, hydrolizując mieszaninę $SiCl_4$, dwumetylo - dwuchloro - silanu oraz metylo - trójchloro - silanu. Był to bezbarwny, przezroczysty smar, nie zmieniający konsystencji w granicach —40 do 200°. Posiada wysoką stałą dielektryczną, nie przepuszcza wody, nie nagryza kauczuku, a nawet ma być dlań dobrym środkiem konserwującym. Podczas wojny stosowano go w silnikach lotniczych, jako najlepszy środek, zapobiegający ulotowi elektryczności (Korona). Zjawisko to, występujące szczególnie ostro na dużych wysokościach, mogło doprowadzić do zniszczenia zwykłej izolacji i w następstwie do unieruchomienia silnika. Ewentualne przebicie izolacji silikonowej powoduje znacznie mniejsze szkody, rozkładowi bowiem izolatora organicznego towarzyszy wydzielenie sadzy, dobrego przewodnika, podczas gdy osadzanie wolnego krzemu ze zniszczonej izolacji silikonowej (pewne ilości węgla powstają również z łańcuchów bocznych) nie wpływa poważniej na własności izolacyjne. Zastosowanie tego smaru miało

odegrać poważną rolę w rozwoju operacyj lotniczych na dużych wysokościach.

Ten sam smar znalazł zastosowanie w aparaturze radiowej i radarowej. Podobna mieszanina nadaje się na doskonałe smary próżniowe. Po zmieszaniu zaś z sadzą, lub mydłami metali ciężkich, jako smar do łożysk wałów szybkoobrotowych w granicach temp. —75 do 150°.

Oprócz wyżej wymienionych, hydroliza dwumetylo - dwuchloro - silanu prowadzi do mieszaniny produktów kondensacji dwumetylo - silantriolu tak liniowych, jak i pierścieniowych, analogicznych do otrzymanych przez Kippinga pochodnych arylowych. Charakterystyczne temp. tych ostatnich są wyższe: np. sześciofenylo - cyklo - trójsiloksan ma t. t. = 183°, podczas gdy równorzędna pochodna metylowa tylko 65,5°, temp. zaś wrzenia 135°.

Ciała te znajdują zastosowanie zarówno w postaci czystej, jak i w mieszaninie. Cechuje je dość duża lepkość, a mały spółczynnik temperaturowy; duży opór właściwy, a mały kąt stratności aż do 10^7 cykli/sek. Przez dalszą obróbkę chemiczną możemy uzyskać nowe własności. Lepkość np. podnosimy, ogrzewając silikon wobec dostępu powietrza lub z HCl. Inny sposób polega na kondensacji z bezwodnikiem borowym lub polimerami, zawierającymi nieco chloru, albo z trójmetylo - silanolem wobec st. H_2SO_4.

Mamy tu pierwszy przykład powiązania szkieletów krzemowych przez węgiel.

$$2(CH_3)_3SiOH + HO.Si(CH_3)_2.[O.Si(CH_3)_2]_n.O.Si(CH_3)_2.OH \longrightarrow (CH_3)_3Si.[O.Si(CH_3)_2]_{n+2}.OSi(CH_3)_3$$

Ostatni proces pozwala nam na otrzymanie łańcuchów dowolnej długości. Zamiast trójmetylo - silanolu możemy użyć jego bezwodnika: sześciometylo-dwusiloksanu. Wprowadzenie grup końcowych, nie zawierających reszt OH, uniemożliwia dalszą kondensację poli dwumetylo-siloksanu, są więc one termicznie niezmienne. Własność tę wykorzystano do otrzymywania ich z surowego produktu hydrolizy mieszaniny trójmetylo-chloro i dwumetylo-dwuchloro-siloksanów przez ogrzewanie z NaOH. Czyste polidwumetylo siloksany destylują, nietopliwa zaś mieszanina produktów kondensacji metylo-siloksanolu pozostaje w reaktorze.

Silikony ciekłe o małym spółczynniku temperaturowym lepkości, a szerokim zakresie płynności nadają się b. dobrze do pras hydraulicznych, amortyzatorów itp. Inne, cechujące się odpornością na działanie podwyższonych temp. służą do napełniania łaźni o wysokich temp., do pomp dyfuzyjnych itp. Inne wreszcie przeciwdziałają pienieniu się olejów węglowodorowych już w roz. 1:10^6.

$$(CH_3)_2Si.O.Si(CH_3).CH_2Cl + HO.Si(CH_3)_2.O.Si(CH_3)_2... \rightarrow$$
$$(CH_3)_2Si.O.Si(CH_3)_2 \qquad (11)$$
$$\longrightarrow (CH_3)_2Si.O.Si(CH_3).CH_2.O.Si(CH_3).O.Si(CH_3)_2...$$
$$(CH_3)_2Si.O.Si(CH_3)_2$$

Ujemną stroną tych związków jest wysoka cena. Koszt produkcji wynosi około 15 dol. za kg. Dziś więc jedynie typy silikonów, posiadające wybitne, niespotykane w innych klasach związków własności, mogą być opłacalnie wyrabiane. Przyszłość ich zależy od opracowania tańszych metod produkcji.

Taką ma być opisana w „Plastics" przez E. E. Hallsa metoda, opatentowana w 1946 r. przez „Dupont de Nemours". Firma ta poszukiwała sposobu zabezpieczenia delikatnych szkieł optycznych z poli-metakrylanu metylu przed urazami mechanicznymi. Pomijając powłoki z mocniejszych tworzyw organicznych, opiszemy powłoki, zawierające krzem. Surowcem wyjściowym jest w tym wypadku nie pochodna silanolu, lecz ortokrzemiany alkilów.

Produkcja tych ostatnich jest b. prosta. $SiCl_4$ reaguje z odpowiednim alkoholem już na zimno z dobrą wydajnością 75—90%.

$$SiCl_4 + ROH \longrightarrow Si(OR)_4 + 4\,HCl.$$

Istnieje szereg patentów, stanowiących warianty tej samej metody. Najprostszy sposób polega na stopniowym wprowadzaniu su-

chego alkoholu w 10%-owym nadmiarze do ziębionego reaktora z $SiCl_4$. Aby zmniejszyć straty $SiCl_4$ w gazach odlotowych, stosuje się często postępowanie odwrotne — wkrapla się $SiCl_4$ do alkoholu. Niektóre przepisy radzą pracować w roztworach benzenu lub lekkiej benzyny np. patent niemiecki 512716 (I. G.), w przeciwieństwie zaś do poprzednich metod dopuszcza on użycie etanolu 98%-owego, zamiast bezwodnego. Wydajność tej metody należy jednak do gorszych (ok. 75=).

O-krzemiany alkilowe względnie łatwo podlegają hydrolizie, zwłaszcza w roztworach kwaśnych. Na tej zasadzie oparty jest patent „Dupont de Nemours". Pierwsze próby otrzymania powłoki odpornej na czynniki mechaniczne polegały na hydrolizie warstwy $Si(OCH_3)$, pokrywającej powierzchnię polimetakrylanową; powstały alkohol wymywano, pozostawała zaś galaretowata $(SiO_2)n$. którą następnie suszono. Była to więc powłoka czysto krzemionkowa, niestety, porowata i o niedostatecznych własnościach mechanicznych.

Prowadzone nadal w tym kierunku badania potwierdziły jednak słuszność zasadniczej myśli. Pożądane własności miały produkty kondensacji częściowo zhydrolizowanych estrów kwasu o-krzemowego z również częściowo zhydrolizowanym polimerem octanu winylu, najlepsze przy tym rezultaty osiągano z estrami etylowymi. Związki tego typu będą budową przypominały produkty reakcji (11), zawierające w łańcuchu głównym obok wiązań siloksanowych także wiązania typu C-O-Si. Własności produktu zależą od składu, ten zaś z kolei jest w znacznej mierze uwarunkowany sposobem przyrządzania mieszanki.

Składa się ona z 1) częściowo zhydrolizowanego roztworu o-krzemianu etylu, 2) takiegoż roztworu polimeru octanu winylu, 3) etanolu, względnie spirytusu denaturowanego i 4) kw. octowego lodowatego.

Dwa ostatnie składniki odgrywają rolę pomocniczą. Alkohole w mieszaninie z wodą stanowią rozpuszczalnik produktów hydrolizy obu związków podstawowych, z których jedne są nierozpuszczalne w wodzie, inne w czystym alkoholu. Zastosowanie mieszaniny rozpuszczalników o dość chwiejnym, w zależności od sposobu przygotowania substratów, składzie, zapewnia jednorodność masy powlekającej przez cały czas procesu. Aby jej nie zakłócić nawet podczas wstępnego suszenia, temp. i wilgotność powietrza suszącego musi być odpowiednio dobrana.

Kw. octowy, a także mrówkowy z jednej strony przyśpieszają żelatynizację roztworu, z drugiej rozpuszczają poli-metakrylan. O ile ten ostatni proces nie jest za daleko posunięty, wpływa on dodatnio na siłę spojenia powłoki z właściwym szkliwem. Zbyt głębokie nagryzienie osłabia wytrzymałość. W praktyce stosujemy 10—40%-owe domieszki kw. octowego. Używając stężeń większych, musimy maczać krótko, osiągamy za to dobre zmiękczenie powierzchni, suszenie zaś wstępne nie wymaga tak ścisłej kontroli. Użycie roztworów, zawierających poniżej 10% kw. octowego przedłuża czas zanurzania i zmusza do ścisłego przestrzegania warunków suszenia.

Krzemian etylu i poli-octan winylu wymagają uprzedniej hydrolizy w celu wprowadzenia zdolnych do kondensacji grup OH.

Estry kw. krzemowego hydrolizuje się mieszaniną etanolu z 0,1 n HCl w stosunku około 1:1. Alkohol, HCl oraz inne kwasy mineralne i organiczne, nawet względnie słabe, przyśpieszają proces hydrolizy. Kwasy utrudniają przy tym polimeryzację uwolnionego kw. krzemowego.

Proces hydrolizy obejmuje 3 okresy: 1) początkowo obserwujemy b. szybką reakcję z wydzielaniem ciepła — mieszamy, 2) Okres główny, który trwać może kilka godzin do kilku tygodni, jest to dojrzewanie mieszanki, dostarczającej teraz najcenniejszych błon. 3) Okres końcowy poprzedza koagulację i daje — jak okres I — materiał zły.

Dojrzewanie możemy prowadzić bądź z osobna, bądź też po zmieszaniu substratów. Ilość wody, potrzebna do hydrolizy estrów krzemowych, nie może być mniejsza od 15%, optimum własności osiąga się przy 20%, staramy się zaś nie przekroczyć granicy 75%.

Poli-octan winylu hydrolizujemy na alkohol polwinylowy. Proces polega na rozpuszczeniu polimeru w alkoholu denaturowanym i następnym dodaniu wody. Stosunki ilościowe składników oraz czas trwania reakcji zależą od wymaganego stopnia hydrolizy. Możemy też stosować alkoholowe roztwory (zazwyczaj w denaturacie) niezhydrolizowanego octanu winylu. Proces hydrolizy przebiega wówczas w już gotowej mieszance. Polimery zhydrolizowane całkowicie rozpuszcza-

ją się w wodzie, zhydrolizowane częściowo — w alkoholach, lub ich wodnych roztworach. Im wyższy stopień hydrolizy, tym staranniej trzeba przestrzegać warunków pracy.

Powłoki z octanu niezhydrolizowanego stosuje się w tych wypadkach, w których własności chemiczne i mechaniczne schodzą na plan dalszy, zależy zaś więcej na dobrej przyczepności do powierzchni metakrylanowej. Przyczyną tych zjawisk jest znacznie mniejszy stopień powiązania przestrzennego między składnikami powłoki, spowodowany niedostatkiem grup OH w polimerze winylowym. Optimum własności wykazują produkty 45—55%-owej hydrolizy, aczkolwiek stosuje się polimery zhydrolizowane w granicach 20—75%.

Część octanu winylu można zastąpić innymi polimerami, byle posiadały one dostateczną trwałość i miały rozpuszczalnik wspólny z pozostałymi składnikami. Najczęściej stosuje się niehydrolizowany chlorek etylenu.

Stosunki wzajemne poszczególnych składników zależą od wymaganych własności. Podajemy niżej zestawienie.

Własności	Zawartość: poli-octanu winylu	o-krzemianu etylowego
Wysoka odporność mechaniczna	1	6 —99
wysoka odporność mechaniczna, połączona z dużą trwałością chemiczną, mała kruchość, brak barw interferencyjnych.	1	2 — 6
Zwiększona giętkość, słabsza odporność mechaniczna	1	1,5— 2
Dobre własności mechaniczne i giętkość, słaba przyczepność	1	1 — 1,5

Grubość powłoki zależy od zawartości ciał nielotnych w mieszance.

Zawartość ciał stałych	Grubość	Własności
poniżej 3%	0,5	Słabe własności mech. Zmniejszenie odbicia światła.
3—5%		Roztwory b. trwałe.
5—8%	0,1—2,25	Optimum własności mech. Roztwory wzgl. trwałe.
powyżej 10%	5—10	Mała odporność chemiczna.

Technika powlekania polega głównie na maczaniu suchych wyrobów z poli-metakrylanu metylu w mieszance. Niezależnie od opisanych wyżej czynników, grubość warstwy reguluje się szybkością wyciągania przedmiotu z kąpieli; im szybkość większa, tym powłoka grubsza. Poza tym stosuje się smarowanie, natrysk itp.

Suszenie wstępne zachodzi w powietrzu o wilgotności na ogół poniżej 45%, temp. zależy od rodzaju mieszanki. Prasowanie w formach z polerowanego metalu, lub szklanych, odbywa się pod ciśnieniem najlepiej około 7—12 atm., w temp. 60—100°. Stosuje się jednak często temp. wyższe, nawet ponad 200°. Czas prasowania zależy od temp. Poniżej 150° wynosi 15', powyżej 225° — mniej niż 5'. Jeśli zamiast pras stosujemy autoklawy próżniowe o ciśnieniu początkowym 125 mm Hg, temp. procesu głównego rośnie do 300°, czas zaś wynosi 30'.

Częstokroć stosuje się po prasowaniu studzenie powolne.

Zdaniem Hallsa, techniczna strona procesu jest prostą, wyniki zaś — dobre, pod warunkiem ścisłego zachowania przepisów.

Bliższe szczegóły, łącznie z kilkoma receptami, mogą zainteresowani znaleźć w cytowanym artykule Hallsa.

LITERATURA.

1. Halls „Plastics" XII/1946. Str. 638. Scratch resistant coatings for methyl-methacrylate.

2. Hardy „Endeavour" VolVI Nr 21, January 1947. Organosilicone compounds and their industrial development. Załączony wykaz ok. 20 źródeł.

3. Dearing i Reid. J. A. C. S. 50. Str. 3058.

4. D. R. P. 512716 wg. Zentrallblatt, 1931, I, str. 2932.

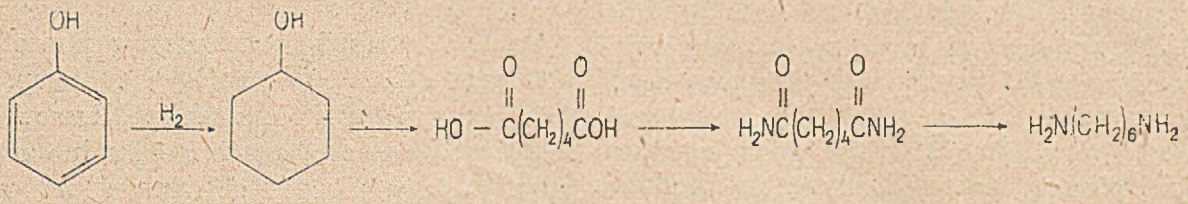
Summary:

The author gives a review of the development of organo-silicone compounds chemistry, especially in the field of preparation. The three general methods of preparation have been described and discussed.

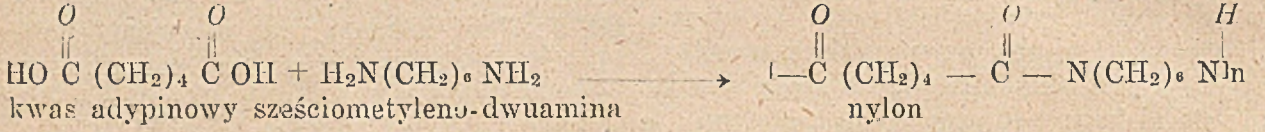
O Nylonie

Inż. J. Żurakowska

Znana dotychczas metoda otrzymywania nylonu opierała się na następujących reakcjach:



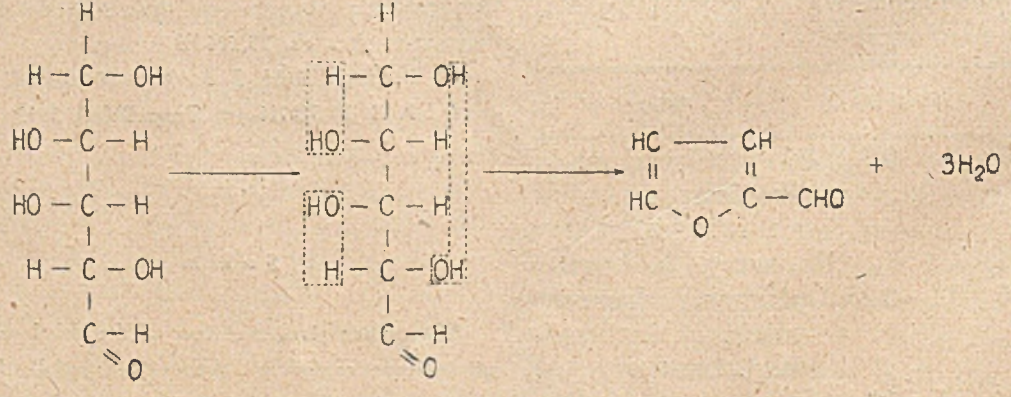
fenol — cykloheksanol — kwas adypinowy — amid kw. adypinowego — sześciometyleno dwuamina



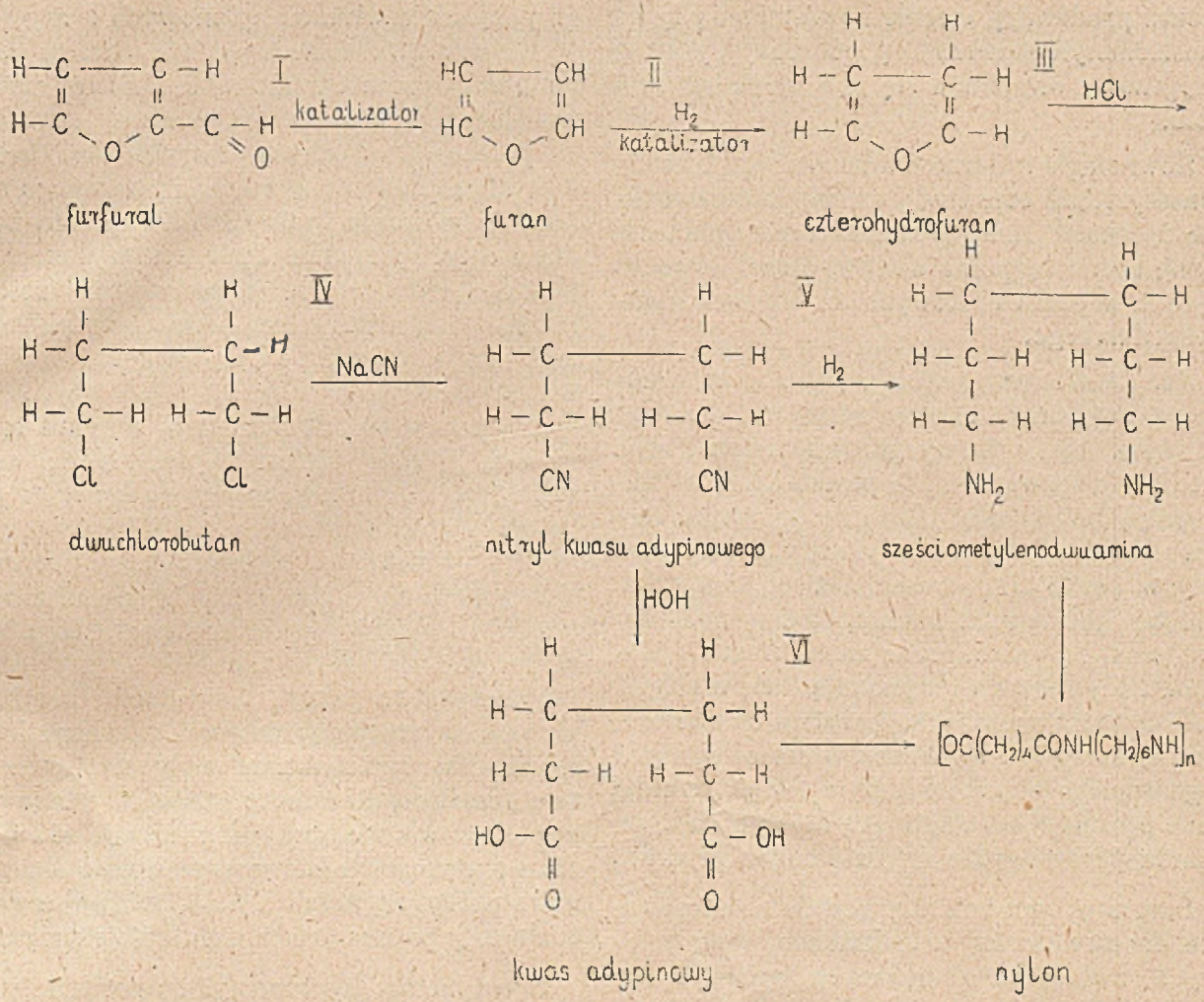
Materiałem wyjściowym jest tutaj fenol-surowiec cenny w przemyśle chemicznym, którego brak na rynku światowym zaczął wyraźnie dawać się odczuwać.

W marcu b.r. Dr. Oliver Cass z Zakładów Dupont de Nemours ujawnił nowy sposób wytwarzania nylonu, który zastrzegł licznymi patentami. Sposób ten jest tym ciekawszy, że jako materiały wyjściowe wykorzystuje się w nim odpadki rolne, a więc plewy ze zbóż, łuski z bawełny itp., których jest poddostatkiem we wszystkich gospodarstwach rolnych. Obliczono np., że w Stanach Zjednoczonych możnaby rocznie zebrać około 15 milj. ton tych odpadków. Materiały te zawierają, jak wiadomo, duże ilości polisacharydów, odpowiadających wzorowi $(C_5H_{10}O_5)n$, które pod działaniem rozcieńczonych kwasów ulegają hydrolizie, tworząc cukry typu arabinozy lub ksylozy, a następnie przy dalszym ogrzewaniu przechodzą w furfuraldehyd. Stanowi to pierwszy etap nowej syntezy, co przedstawiają poniższe wzory: (str. 31).

W praktyce surowce ogrzewa się pod ciśnieniem 5,5 atm. z rozcieńczonym kwasem siarkowym, poczym poddaje się destylacji z parą wodną. Produkt destylacji rozdziela się na dwie części, z których górna zawiera nasycony roztwór furfuraldehydu w wodzie (zaw. 8,3% furfuraldehydu) podczas gdy dolna — nasycony roztwór wody w furfuraldehydzie (zaw. 95,2% furfuraldehydu). Warstwy te oddziela się, poczym poddaje się procesowi frakcjonowanej destylacji, otrzymując ostatecznie bezwodny furfuraldehyd.



furfuraldehyd.



Jest to ciecz bezbarwna, ciemniejąca na powietrzu (utlenianie na kwas furanowy) o temperaturze wrzenia 161,7°. Stanowi ona produkt wyjściowy do właściwej syntezy, której przebieg jest następujący:

W pierwszym etapie furfuraldehyd traci grupę CO z bocznego łańcucha, przechodząc w furan. W praktyce mieszaninę furfuraldehydu z parą wodną przeprowadza się w temp. 400°C. nad katalizatorem chromowo-cynkowym, zawierającym ponadto mangan i żelazo.

Produktem reakcji jest furan, który przeprowadza się w stanie gazowym w czterohydrofuran przez działanie wodorem w obecności odpowiedniego katalizatora np. niklu. Reakcja przebiega w sposób ciągły i ma wydajność teoretyczną.

Istnieją trzy metody przeprowadzania czterohydrofuranu w 1 — 4 dwuchlorobutanu, z których każda ma dobrą wydajność i daje produkt o dużej czystości.

Pierwsza polega na ogrzewaniu czterohydrofuranu i kwasu solnego pod ciśnieniem 250 atm. w obecności katalizatora (lub nawet bez katalizatora), druga — na przeprowadzaniu czterohydrofuranu oraz chlorowodoru przez środki odwadniające, jak kwas siarkowy lub chlorek cynku, wreszcie, zgodnie z trzecią metodą, czterohydrofuran poddaje się działaniu chlorowodoru w obecności chlorowodorku aminy jako katalizatora. Otrzymany 1 — 4 dwuchlorobutan poddaje się następnie reakcji z cjankiem sodu, w obecności odpowiedniego rozpuszczalnika, co doprowadza do otrzymania nitrylu kwasu adypinowego. Począwszy od tego miejsca, przebieg syntezy jest taki sam, jak w znanej metodzie Caruthers'a przytoczonej na wstępie. Nitryl kwasu adypinowego hydrolizuje się, dając kwas adypinowy lub uwodarnia na sześciometyleno-dwuaminę, przyczym te dwie substancje reagują ze sobą, tworząc poliamid-nylon. W praktyce Zakłady Dupont de Ne-

mours produkują obecnie nową metodą tylko sześciometylenodwuaminę, podczas gdy kwas adypinowy otrzymuje się jeszcze nadal z fenolu.

Równolegle z opracowaniem nowej metody syntezy idzie coraz większe rozpowszechnienie nylonu. Pisma i publikacje amerykańskie i angielskie są pełne danych o zastosowaniu nylonu w coraz to nowych dziedzinach życia gospodarczego.

Rozpowszechniły się np. obecnie wszelkiego rodzaju liny i sznury nylonowe, stosowane już w czasie wojny głównie w lotnictwie. Obecnie wprowadzono je powszechnie do nawigacji, gdzie służą, jako liny kotwiczne, holownicze itp., przyczym wykazują znaczne zalety w porównaniu z linami z włókien naturalnych, jak len lub manila, stosowanych dotychczas. Są one odporne na butwienie, działanie flory morskiej, wykazują dużą elastyczność i wytrzymałość, co pozwala na zastosowanie mniejszych przekrojów dla osiągnięcia tego samego efektu. Pozatym nie sztywnieją i nie pęcznieją od wilgoci, są łatwe do oczyszczania przez zwykłe mycie wodą z mydłem.

Liny z nylonu znalazły również zastosowanie do elewatorów w zakładach przemysłowych, zwłaszcza chemicznych, gdzie wyzyskuje się ich znaczną odporność na działanie większości rozpuszczalników organicznych, jak również roztworów alkalicznych oraz soli nieorganicznych. Ważna jest również odporność nylonu na wpływ zmian temperatury (od —80 do +250°).

Bardzo dobre wyniki dało wprowadzenie sznurków z nylonu do maszyn tkackich, gdyż dzięki ich znacznie większej trwałości i odporności na tarcie uniknęło się niepotrzebnej straty czasu wskutek postojów przy zmianie sznurów pociągowych z włókien naturalnych, ulegających szybkiemu przetarciu.

Włókna nylonowe znalazły również zastosowanie w innej, bardzo ważnej gałęzi przemysłu, a mianowicie do wyrobu opon. Użycie włókien sztucznych do opon datuje się już od czasów przedwojennych, przyczym w okresie od 1939 r. do 1946 r. wzrosło prawie 24-krotnie. Głównie jednak stosowano „rayon". Obecnie zakłady amerykańskie Firestone sygnalizują ukazanie się nowego typu opon do wozu pasażerskiego, w których zastosowano połączenie włókien nylonowych z rayonowymi. Wprowadzenie nylonu do kordu daje dodatkowe wzmocnienie w środkowej części protektora, która jest najbardziej narażona na pękanie. Inna firma amerykańska, Goodyear, wykonała opony z kordem z samego nylonu do samolotu typu P558 Skystreak; muszą one być specjalnie odporne na wysokie ciśnienie. Kord ten był utworzony z sześciu warstw. Ta sama firma skonstruowała również nowy typ opon do wozów pasażerskich większych rozmiarów, z kordem wykonanym z samego nylonu. Stwierdzono, że nowe opony mają o 60% większą wytrzymałość, aniżeli dotychczasowe, przyczym są bardziej odporne na działanie ciepła. Wprowadzenie sześciu warstw z nylonu daje przytym oszczędność na wadze, pozwalającą na zastosowanie o 33% grubszego protektora, co oczywiście zwiększa trwałość opony oraz bezpieczeństwo jazdy. Przytoczone przykłady nie wyczerpują, oczywiście, wszystkich możliwości zastosowania nylonu. Materiał ten, zresztą, niekoniecznie musi występować w postaci włókna, lecz ma znaczenie również, jako wysokowartościowe tworzywo o charakterze skóry, rogu lub kości słoniowej, ewentualnie, jako doskonały izolator elektryczny.

Nowa metoda syntezy nylonu powinna znaleźć oddźwięk w Polsce, jako kraju rolniczym, który rozporządza dużą ilością odpowiednich odpadków rolnych, a coraz szerszy zakres zastosowania tego produktu winien zachęcić świat naukowy do głębszego zainteresowania się tym problemem.

Literatura:

India Rubber Journal — 23 sierpień 1947
India Rubber Journal — 6 wrzesień 1947
Rubber Age — czerwiec 1947
Plastics — listopad 1947
Chemical Engineering — kwiecień 1947
Plastics — październik 1947
Pat. amerykańskie (U.S. Pat 2,374.149)
(U.S. Pat. 1.006.873)
(U.S. Pat 2.218.018)

S u m m a r y :

The author reports the successful American synthesis of nylon from furfuraldehyde and describes different new applications of this material in the modern Industry.

Antybiotyki — Nowa gałąź przemysłu farmaceutycznego

Dr Włodzimierz Kuryłowicz
Państwowy Zakład Higieny w Warszawie

Współczesna chemoterapia wzbogacona została przez lata wojny nowymi środkami, objętymi nazwą antybiotyków. Historia tych związków sięga niemal początków bakteriologii, jednak ich przodująca rola w leczeniu chorób zakaźnych jest związana z niedawno odkrytą penicyliną.

Liczne związki antybiotyczne mają cechy idealnych środków przeciwdrobnoustrojowych: wysoką bakteriobójczość, stałość, jednorodność, łatwą rozpuszczalność, atoksyczność dla komórek ustrojowych zwierząt wyższych i człowieka, brak drażniącego działania na tkanki i łatwość przenikania do otoczenia.

Antybiotyki są to ciała biogenne, posiadające skomplikowaną budowę chemiczną, wytwarzane najczęściej przez drobnoustroje nie. chorobotwórcze lub organizmy wyższe, (roślinne), rozpuszczalne, powstające w podłożu, które samo przez się nie posiada żadnych zdolności hamowania wzrostu drobnoustrojów.

Drobnoustroje roślinne i rośliny wyższe, wytwarzające ciała antybiotyczne, należą do różnych grup systematycznych, jak bakterie, promieniowce, grzyby, drożdże, algi, rośliny zielone. U tych ostatnich związki o działaniu antybiotycznym mogą być różnie rozmieszczone (korzenie, łodygi, liście, kwiaty, owoce). Rola substancyj antybiotycznych w życiu organizmów, które je wytwarzają, nie została dotąd poznana, podobnie jak rola alkaloidów w życiu roślin zielonych.

Zdolność wytwarzania antybiotyków nie jest trwałą cechą gatunkową, lecz cechą wybitnie szczepową, w dużej mierze zależną od rodzaju podłoża, którego skład decyduje o jakości i ilości wytworzonego antybiotyku.

Substancji antybiotycznych o znanej strukturze chemicznej jest narazie niewiele; obok stosunkowo prostych związków, spotykamy tu związki o bardziej skomplikowanej budowie. Dla większości substancyj antybiotycznych poznano jedynie wzór sumaryczny. Ponadto szereg antybiotyków znamy tylko z biologicznego działania, nie znając ich budowy chemicznej. Tu należą liczne tłuszcze i ciała tłuszczowate, barwiki drobnoustrojowe, polipeptydy, niektóre zasady organiczne.

Antybiotyki posiadają określony zakres działania przeciwdrobnoustrojowego, który nazywamy antybiotycznym „**spectrum**". Ogólnie biorąc, **spectrum** antybiotyczne obejmuje swym zasięgiem bardzo liczne drobnoustroje, jak ziarniaki, pałeczki, laseczki, prątki, promieniowce, grzyby, niektóre zarazki przesączalne, a nawet niektóre jednokomórkowce pochodzenia zwierzęcego (pasożyty malarii).

Antybiotyki posiadają określony próg aktywności (5×10^{-4}), który mierzymy **in vitro** sposobami biologicznymi i wyrażamy w większości przypadków w jednostkach biologicznych. Pomiar ten polega najczęściej na określeniu siły bakteriostatycznej wobec wzorcowego szczepu.

W miarę poznawania struktur chemicznych związków antybiotycznych, wprowadza się pomiary chemiczne oparte o jednostki wagowe.

Mechanizm działania antybiotyków na drobnoustroje jest różny. Jego wyraz zależy od dawki. Przy śladach antybiotyków w podłożu może on polegać na pobudzeniu wzrostu drobnoustrojów. Dawki mniejsze od dawek hamujących wzrost, tzw. dawki graniczne prowadzą do zwiększenia oporności drobnoustroju na działanie antybiotyków. Pełne dawki, zwykle powyżej 5×10^4, wstrzymują rozwój drobnoustrojów.

Działanie przeciwbakteryjne może być bakteriostatyczne (zahamowanie wzrostu drobnoustrojów), bakteriobójcze (prowadzące do śmierci drobnoustrojów), względnie bakteriolityczne, powodujące rozpuszczenie się komórki bakteryjnej.

Dla poznanych dotąd sposobów działania antybakteryjnego wykazano następujące mechanizmy:

Antybiotyki wywierają wpływ na dzielenie się drobnoustrojów; wpływ ten najsilniej u-

widacznia się w logarytmicznej fazie wzrostu drobnoustrojów;

antybiotyki uszkadzają napięcie powierzchniowe komórki bakteryjnej,

wpływają na jej procesy oksydacyjne,

wchodzą w połączenia z podstawowymi elementami odżywczymi komorki bakteryjnej, czyniąc je dla komórki nieprzyswajalnymi,

blokują użytkowanie witamin (podobnie jak w systemie sulfonamidy — kwas paraaminobenzoesowy),

współzawodniczą z niektórymi enzynami i grupami sulfhydrylowymi,

wywierają ujemny wpływ na asymilację kwasu glutaminowego przez drobnoustroje gramododatnie; podobny wpływ wywierają na gospodarkę kwasem desoksyrybonukleinowym, niezwykle ważnym dla komórki bakteryjnym związkiem, odpowiedzialnym za procesy mutacyjne.

Antybiotyki posiadają bardzo różną toksyczność dla komórek ustrojów wyższych. Wyraża się ona w rozpiętości między dawką przeciwbakteryjną i dawką toksyczną dla ustroju wyższego. Toksyczność związków antybiotycznych należy odróżnić od toksyczności ciał, występujących jako zanieczyszczenia tych związków.

Większość substancji antybiotycznych posiada niewielką masę cząsteczkową. Związki antybiotyczne, rozpuszczalne w wodzie, wprowadzone do ustroju szybko wchłaniają się i szybko wydalają z moczem, a tym samym dają jedynie krótki okres bakteriostatyczny krwi.

Antybiotyki odgrywają dziś wielką rolę nietylko w terapii, lecz również w rozpoznawaniu i zapobieganiu chorobom zakaźnym.

Z kilkuset zanotowanych w piśmiennictwie związków antybiotycznych poznano bliżej około 20%. Tylko kilka antybiotyków produkuje się dziś w półprzemysłowej, względnie przemysłowej skali. Do nich należą przede wszystkim penicylina i streptomycyna, w mniejszym stopniu gramicydyna, tyrotrycyna i subtilina.

Na czoło produkcji antybiotyków wysunęła się niewątpliwie penicylina, a ostatnio rozbudowuje się znacznie również i produkcję streptomycyny.

Postępów produkcji antybiotyków, a w szczególności penicyliny nie podobna zrozumieć bez znajomości jej krótkiej, ale ciekawej historii.

Po pierwszych sukcesach teamu oksfordzkiego Florey'a, ustala się wyraźnie kierunek badań, ich planowanie i organizacja. Ze względu na toczącą się wojnę, badania nad penicyliną zostają przeniesione na teren Stanów Zjednoczonych i objęte ogólnym programem Biura Badań i Studiów Naukowych.

Zainteresowany amerykański przemysł chemiczny i farmaceutyczny (Whinthrop) decyduje się na ryzyko dość wysokich inwestycyj (około 3 milj. dolarów) na badania doświadczalne i oddaje pierwsze plony produkcji na małą skalę bezpłatnie do rąk Komitetu Badań Lekarskich, który ustala wysokie walory lecznicze penicyliny i wskazania do leczenia tym lekiem.

Całą wyprodukowaną penicylinę oddawano w tym okresie armii i marynarce, oraz amerykańskiej organizacji Publicznej Służby Zdrowia. W latach 1943 — 44 armia i marynarka zużywały ok. 75—85% całej produkcji Stanów Zj.; obecne zużycie wynosi około 25—30%. Dla ludności cywilnej penicylina stała się dostępna dopiero w kwietniu 1944 r.

Ilości przydzielanej penicyliny opierały się na danych, związanych z typem i położeniem szpitala, ilością łóżek szpitalnych, ilością chorych itd. Wszystkie instytucje, którym przydzielano penicylinę, miały obowiązek przesyłania odpowiednich sprawozdań Komitetowi Badań Lekarskich. W maju 1944 r. kierownik tego Komitetu złożył ogólne sprawozdanie pt.: „O użyciu, wskazaniach i przeciwskazaniach i sposobie podawania penicyliny". Raport ten wydano w ponad 50.000 egzemplarzy i rozpowszechniono przez Wojenną Radę Przemysłową do wszystkich klinik i lekarzy. W marcu 1945 r., kiedy zapotrzebowanie wojska zmalało, dystrybucję penicyliny przekazano całkowicie władzom cywilnym.

We wczesnych okresach produkcji penicyliny wszystkie apele zaprzyjaźnionych czy neutralnych krajów o dostarczenie im penicyliny, dla ratowania życia, były kierowane do Ministerstwa Spraw Zagranicznych, które wysyłało penicylinę dopiero po wysłuchaniu opinii Komitetu Badań Lekarskich.

Kontrola dystrybucji została ostatecznie zniesiona w grudniu 1946 r.

Jak wygląda wzrost produkcji penicyliny w cyfrach?

W r. 1943 za okres pięciomiesięczny wyprodukowano 400 milionów jednostek. Przez następny rok miesięczne cyfry produkcyjne rosły prawie w szeregu geometrycznym, osiągając w marcu 1944 r. 40.000 milionów jednostek, w styczniu 1945 r. 394.000 milionów, a w grudniu 1945 — 700.000 milionów jednostek. W październiku 1946 r. osiągnięto już bardzo wysoką produkcję, wyrażającą się 2.700.000 milionów jednostek penicyliny. Przy tym mniej więcej stanie produkcji amerykańskiej zniesiono kontrolę dystrybucji.

Licząc przeciętnie 1 milion jednostek penicyliny na poważny przypadek choroby zakaźnej, miesięczna produkcja Stanów Zj. w październiku 1946 r. pokrywała zapotrzebowania na ok. 3.000.000 takich przypadków.

Cała penicylina wyprodukowana w Stanach Zj. w r. 1944, wynosząca 1.633,385 milionów jednostek, kosztowała około 35 milionów dolarów, koszta zaś produkcji rocznej w r. 1945, wynoszącej 6.852.000 milionów jednostek, wyniosły niecałe 60 milionów dolarów. Pociągnęło to za sobą wydatną obniżkę ceny, która w miarę wzrostu produkcji obniżyła się z około 20 dolarów za 100.000 jednostek (r. 1943) na około 40 centów z dalszą tendencją do zniżki.

Produkcja wzrosła w ciągu 2 lat 1.610 razy z 400 milionów jednostek w r. 1943 na 647.000 milionów jednostek w r. 1945, z równoczesnym wzrostem jakości preparatu, co do którego wymogi wzrastały równolegle.

W r. 1943 minimalna moc preparatu (zawartość jednostek w 1 mg suchej penicyliny, o zawartości wody około 2%) wynosiła przeciętnie 100 j/mg; w r. 1944 — 300 j/mg, obecnie ustaliła się moc powyżej 1.000 j/mg, dochodząc często do wzorcowej mocy krystalicznej soli sodowej benzylopenicyliny (G), wynoszącej 1.667 j/mg.

W związku ze stopniem oczyszczenia preparatu powiększyła się jego trwałość i odporność na działanie czynników fizyko-chemicznych. Silnie oczyszczone, krystaliczne preparaty soli sodowej benzylopenicyliny, przechowywanej 18 miesięcy w temperaturze pokojowej, nie tracą swej mocy. Dawne, silnie zanieczyszczone preparaty penicyliny, w których zanieczyszczenia dochodziły do 95%, posiadały w temperaturze + 4° C jedynie trwałość 3-miesięczną.

Obok Stanów Zjednoczonych silnie rozwiniętą produkcję penicyliny posiada Anglia. Miesięcznie wytwarzano tam w ciągu r. 1946 średnio około 300.000 milionów jednostek. W tym czasie zajmowało się produkcją 7 firm. Ostatnio z powodu pewnej obniżki produkcyjnej (sierpień 1946, — 409,000 milionów jednostek, marzec 1947 — 344.000 milionów jednostek), obniżono też i eksport z 40% na 30%.

W Australii rozpoczęto produkcję penicyliny jeszcze w r. 1944. W r. 1946 wynosiła ona średnio 10,000 milionów jednostek na miesiąc.

Kanada rozpoczęła produkcję penicyliny mniej więcej równocześnie ze Stanami Zjednoczonymi. Trzy kompanie kanadyjskie produkowały miesięcznie około 40,000 milionów jednostek penicyliny, co przekracza potrzeby rynku wewnętrznego.

Na terenie Indyj Brytyjskich rozpoczęto organizację produkcji penicyliny w r. 1946.

Meksyk produkuje względnie małe ilości penicyliny, a kraje Ameryki Południowej produkcji takiej wogóle nie posiadają.

Z krajów europejskich niewielką produkcję posiada Szwajcaria i Szwecja. W trakcie przygotowania własnej produkcji są: Białoruś, Czechosłowacja, Polska, Ukraina i Włochy.

Z wiązku Radzieckim rozpoczęto produkcję penicyliny w r. 1944. W dostępnym piśmiennictwie nie napotykano na dane, dotyczące wysokości obecnej produkcji.

Wzrost produkcji oraz udoskonalenie produktu nastąpiły dzięki badaniom naukowym, które doprowadziły do:

1. Znalezienia maksymalnie wydajnych szczepów-pleśni, wytwarzających penicylinę (szczep P. chrysogenum NRRL 1951-B 25), przez systematyczne poszukiwanie ich w biologicznych rezerwoarach oraz sztucznego pobudzania ich wydajności przez uzyskanie mutantów drogą naświetlania promieniami Roentgena (szczep X-1612) i promieniami pozafiołkowymi (szczep a 176).

2. Znalezienia taniego, łatwego do sporządzenia podłoża, dającego najwyższą wydajność, którym okazał się wodny namok kukurydzy (corn steep liquor).

3. Wprowadzenia rozwiązań inżynieryjnych, pozwalających na zmianę sposobu fer-

mentacyjnego z t.zw. powierzchniowego na podpowierzchniowy.

Do wyników badań nad szczepami pleśni, wytwarzającymi penicylinę, przyczyniły się głównie ośrodki amerykańskie. O rozmiarach badań świadczyć może przebadanie — w jednym tylko z tych ośrodków — 63,000 szczepów pleśniaków w kierunku ich zdolności wytwarzania penicyliny. Ośrodki te prowadziły również badania nad innymi zagadnieniami, związanymi z penicyliną.

Ze względu na toczącą się wojnę, wymiana informacji była dopuszczalna jedynie przez Komitet Badań Lekarskich, którego przewodniczący ustalał ważność informacyj i przekazywał je jako tajne tylko zainteresowanym ośrodkom. Przekazywanie odbywało się anonimowo, a autorstwo i jego ewentualne prawa znane były jedynie przewodniczącemu. Do prasy fachowej dostawały się tylko wiadomości ogólnikowe i najczęściej nieaktualne.

Mimo zakończonej wojny, procedura ta—sądząc po prasie fachowej—zdaje się być nadal uprawiana, tak, że i obecnie trudno o aktualne wiadomości z zakresu produkcji penicyliny.

Badania związane z chemią penicyliny zostały zainicjowane przez Anglię, kiedy na wniosek Ministerstwa Dostaw zawiązano początkowo Komitet penicylinowy, a następnie stworzono Komitet Syntezy Penicyliny w Oxfordzie. W wyniku umowy o naukowej współpracy anglo - amerykańskiej komitet oxfordzki planował i koordynował wszystkie badania, związane z poznaniem struktury chemicznej penicyliny i jej ewentualnej syntezy. We współpracy tej brały udział liczne ośrodki uniwersyteckie i przemysłowe, począwszy od instytutów krystalograficznych, na ośrodkach klinicznych skończywszy. W wyniku tej pracy badawczej, zorganizowanej między dwoma narodami, między nauką i przemysłem, między specjalistami z bardzo różnych i nieraz odległych dziedzin naukowych, doprowadzono do odkrycia struktury penicyliny. Syntezę penicyliny przeprowadzono w dwu ośrodkach (Oxford, Cornell University N. Y.). Jednak poza niezwykle cennymi danymi teoretycznymi, synteza nie wywarła bezpośredniego wpływu na produkcję penicyliny. Całość prac nad chemią penicyliny ma zostać niebawem opublikowana przez amerykańską Akademię Nauk i Biuro Badań i Studiów Naukowych.*)

Te omawiane już szerzej w piśmiennictwie polskim postępy w dziedzinie chemii penicyliny pozwoliły na rozróżnienie czterech rodzajów penicylin. Wszystkie dadzą się przedstawić wzorem $R—C_9H_{11}O_4SN_2$, przyczym łańcuch boczny R, jest dla każdego rodzaju penicyliny różny. Obecnie odróżniamy benzylopenicylinę (G) $R=C_7H_7$, Δ^2 pentenylopenicylinę (F) $R=C_5H_9$, p-hydroksybezylopenicylinę (X) $R=C_7H_7O$ i n-heptylopenicylinę (K) $R=C_7H_{15}$.

Wymienione rodzaje penicylin wytwarzają się w zależności od: składu podłoża użytego szczepu, i sposobu ich hodowania. Decydujące znaczenie odgrywa podłoże. Ustalono, które pośrednie produkty przemiany materii działają na wzrost wydajności i na jakość penicyliny w podłożu. Pierwsze spostrzeżenia — odnoszące się jeszcze do wytwarzania penicyliny sposobem powierzchniowym — wskazywały na stymulujące działanie kwasu fenylo-octowego. W toku późniejszych badań znaleziono, że czynnikiem pobudzającym, zawartym w białku wodnego namoku kukurydzianego jest fenylo-alanina, w koncentracji 0,25% — 1,0%, lub liczne produkty jej deaminacji, czy dekarboksylacji. W małych stężeniach pobudzają one wzrost wydajności penicyliny (głównie w hodowlach powierzchniowych). Przez dodatek amidu kwasu fenylo-octowego uzyskano w podłożach syntetycznych zamiast Δ^2-pentenylopenicyliny — benzylopenicylinę, co stwierdzono przy pomocy analizy chromatograficznej.

Przekonano się również, że dodatek prekursorów łańcucha bocznego cząsteczki penicyliny warunkuje powstawanie takiego, czy innego rodzaju penicyliny, również i w hodowlach podpowierzchniowych. Spostrzeżenie to wykorzystano nietylko do sterowania syntezą biologiczną penicyliny przez pleśń dla uzyskiwania żądanego rodzaju penicyliny, ale wykorzystano je również do syntezy nowych rodzajów penicylin. Obecnie otrzymano w stanie krystalicznym liczne rodzaje „sztucznych" penicylin (p-metoksybenzylopenicylinę, p-nitrobenzylopenicylinę, p-fluorobenzylopenicylinę, m-fluorobenzylopenicylinę, o-fluorobenzylopenicylinę, p-chlorobenzylopenicylinę, p - bromobenzylopenicylinę,

*) The Chemistry of Penicillin, Pinceton Univ. Press.

p-jodobenzylopenicylinę, 2-tiofenometylopenicylinę, fenoksymetylopenicylinę, p-tolylomerkaptometylopenicylinę). Podobnie jak cztery rodzaje „naturalnych" penicylin i „sztuczne" rodzaje penicylin różnią się znacznie pomiędzy sobą. Różnice te odnoszą się głównie do mocy. Moc penicylin naturalnych (w porównaniu ze standardem krystalicznej benzylopenicyliny, mierzona standardowym szczepem gronkowca złocistego S. aureus F.D.A.-209 P) leży w granicach 850 j/mg do 2.300 j/mg. Moc wyżej wymienionych penicylin sztucznych (otrzymanych w ośrodku produkcyjnym Lilly) waha się w granicach od 1.285 j/mg do 2.800 j/mg. Biologicznie zsyntetyzowana penicylina „128" (w ośrodku produkcyjnym Abbott) posiada moc, wynoszącą 2.500 j/mg.

Zarówno penicyliny „naturalne", jak i „sztuczne" posiadają różne własności biologiczne i farmakologiczne. Spotykamy tu wiele analogii ze związkami sulfonamidowymi. Np. benzylopenicylina działa 17 razy silniej na krętka bladego (T. pallidum) od n-heptylopenicyliny, a p-hydroksybenzylopenicylina wywiera prawie 8-krotnie silniejszy wpływ na dwoinkę rzeżączki (N. gonorrheae) od benzylopenicyliny.

Po wstrzyknięciu 1.000 j/kg wagi ciała, najniższy, dający się wykryć poziom penicyliny we krwi (wynoszący około 0.04 meg/ml surowicy) utrzymuje się dla Δ^2-pentenylopenicyliny i p-hydroksybenzylopenicyliny około 120 minut, dla benzylopenicyliny 105 minut, a dla n-heptylopenicyliny tylko 35 minut. Wydzielanie z moczem wynosi średnio dla pierwszych trzech rodzajów penicyliny 74%, dla n-heptylopenicyliny średnią wartość ustalono tylko na 33%. Tak więc n-heptylopenicylina, mimo swych własności antybakteryjnych **in vitro** (moc 2.300 j/mg) jest szybko w ustroju niszczona i nie daje dobrych wyników leczniczych.

Obecnie produkuje się głównie benzylopenicylinę, jako najodpowiedniejszą dla celów terapeutycznych, przyczym dzięki kierowanej syntezie biologicznej powstaje ona w podłożu w ponad 90%. Po wprowadzeniu szczepów X-1612 i Q 176 do hodowli podpowierzchniowej, wytwarzały one duże stosunkowo ilości, mało pożądanej n-heptylopenicyliny (około 50%).

Krystaliczna benzylopenicylina służy równocześnie jako wzorzec dla porównawczego oznaczania mocy wszystkich innych rodzajów penicylin.

Konieczność wprowadzenia jednolitego standardu penicyliny skłoniła Organizację Zdrowia Ligi Narodów, której funkcje przejęła obecnie Światowa Organizacja Zdrowia do ustalenia międzynarodowego standardu i międzynarodowej jednostki penicyliny. Międzynarodowy standard sporządzono przez rekrystalizację szeregu próbek krystalicznej soli sodowej benzylopenicyliny, dostarczonych przez różne ośrodki wytwórcze. Standard ten jest przechowywany w National Institute for Medical Research, w Hampstead, Londyn i znajduje się w dyspozycji Światowej Organizacji Zdrowia, która przesłała próbki tego standardu narodowym ośrodkom kontroli. Moc krystalicznej soli sodowej benzylopenicyliny ustalono na 1.667 j/mg, czyli równoważnikiem wagowym 1 jednostki penicyliny jest 0,6 mikrograma tej soli.

Całość produkcji penicyliny jest objęta bardzo dokładnymi przepisami, odnoszącymi się do wymogów, jakie musi spełnić penicylina, aby została uznana za nadającą się do użytku. Przepisy te odnoszą się do oznaczania mocy, jałowości, toksyczności, zawartości ciał gorączkotwórczych, wilgotności, przejrzystości roztworów i ich odpowiedniego pH. Ostatnio projektuje się przepisy odnośnie jakościowego składu penicyliny (procentowej zawartości poszczególnych rodzajów penicylin).

Równolegle do szybkiego rozwoju produkcji soli sodowej, wapniowej i potasowej penicyliny, przeznaczonych głównie do użytku ogólnego rozwinęła się nowa gałąź przemysłu farmaceutycznego, licznych form farmaceutycznych penicyliny.

Postacie farmaceutyczne penicyliny służą do użytku miejscowego i ogólnego.

Miejscowo używa się maści penicylinowych zasypek penicylinowych (często w kombinacji z sulfonamidami), tabletek do ssania do miejscowego leczenia zakażeń jamy ustnej i gardła, penicylinowych wkładek do leczenia zakażeń miazgi zębowej, penicyliny do inhalacyj, roztworów penicyliny do wstrzykiwań do jam ciała, komór mózgowych itd.

Do ogólnego leczenia używa się obecnie również penicyliny podawanej doustnie. Preparaty doustne, których działanie podawano dawniej w wątpliwość, uległy wybitnemu n-

doskonaleniu i stosowane są szeroko w leczeniu zakażeń, szczególnie u dzieci. Należą tu kapsułki penicyliny w oliwie, tabletki z rozmaitego rodzaju związkami buforującymi, tabletki z precypitatem glinowym, penicylina w żelu z wodorotlenkiem glinu, itp.

Drogą pozajelitową podaje się penicylinę najczęściej w zastrzykach, w postaci izotonicznych roztworów soli sodowej, wapniowej lub potasowej penicyliny. Celem zwolnienia wchłaniania się penicyliny używa się obecnie zhomogenizowanych zawiesin suchych soli penicyliny w mieszaninie oleju i wosku. Jest to jedna z najpopularniejszych obecnie form farmaceutycznych penicyliny, zabezpieczająca około 12 do 24 godzinny bakteriostatyczny poziom krwi. Zwalnia ona chorego od uciążliwego pobierania injekcji co 3 godziny i bardzo ułatwia pracę lekarzowi. Sposób takiego podawania penicyliny stworzył podstawę do zastosowania penicyliny w akcjach masowego leczenia (np. akcji przeciwwenerycznej, rozpoczętej obecnie w Polsce).

Rozwinięcie tej gałęzi przemysłu farmaceutycznego wywarło wielki wpływ na gospodarkę penicyliną i racjonalne jej zużycie. Jest to specjalnie ważne dla krajów, które nie mają własnej produkcji i muszą ten niezbędny dziś lek importować. Możliwość dysponowania licznymi postaciami farmaceutycznymi penicyliny nietylko ułatwia lekarzowi leczenie, ale pozwala mu na dowolny i najlepszy wybór metody. Niektóre zakażenia można wyleczyć kilkunastoma tysiącami jednostek penicyliny, podanej miejscowo. Lekarz, rozporządzający wyłącznie preparatami do użytku ogólnego (do wstrzykiwań), zużywa w takich wypadkach conajmniej 200.000 jednostek penicyliny. Jedyną ujemną stroną miejscowego sposobu leczenia — bez ciągłego nadzoru lekarskiego — jest możliwość samodzielnego i nieodpowiedniego leczenia się chorych. Może to w następstwie doprowadzić do takich samych niepożądanych skutków, jakie zostały wywołane nieumiejętnym obchodzeniem się z sulfonamidami.

Powodzenie prac nad penicyliną i stwierdzenie możliwości istnienia substancji o potężnym działaniu bakteriostatycznym przy zupełnym prawie braku toksyczności stało się bodźcem poszukiwania nowych antybiotyków. Począwszy od r. 1941 badania takie rozpoczęto w wielu ośrodkach naukowych i naukowo - przemysłowych. W r. 1944 w New Jersey, Schatz, Bugie i Waksman wyosobnili z hodowli grzybka **Actinomyces griseus** nowy antybiotyk - **streptomycynę.**

Substancja ta zainteresowała badaczy z kilku powodów. Posiadała ona szerokie spectrum antybiotycznego działania hamując rozwój tych drobnoustrojów, na które penicylina nie wywiera silnego wpływu bakteriostatycznego. Po przeprowadzeniu szeregu prac nad biologicznymi i farmakologicznymi własnościami streptomycyny, środkiem tym zainteresował się amerykański przemysł chemiczno - farmaceutyczny. Biuro Badań i Studiów Naukowych, oraz Wojenna Rada Przemysłowa zezwoliły na budowę odpowiednich fabryk. Z początkiem r. 1945 zakłady Mercka wytwarzały już pewne ilości streptomycyny, konieczne dla przeprowadzenia wstępnych badań na ludziach. Ten okres badań nad streptomycyną przypomina wczesne okresy badań nad penicyliną. Po kilkumiesięcznych badaniach klinicznych, głównie w ośrodkach wojskowych i po stwierdzeniu zalet leczniczych tego nowego leku, 8 wielkich firm farmaceutycznych przystąpiło w jesieni r. 1945 do budowy kilku wytwórni streptomycyny. W jesieni r. 1946 streptomycyna pojawiła się w handlu, przyczym cena jej, wynosząca początkowo 15 dolarów za 1 gram (1.000.000 jednostek) w miarę szybkiego wzrastania produkcji, obniżyła się o przeszło 60%.

Streptomycynę produkują też w niewielkich narazie ilościach wytwórnię angielskie. Badania nad działaniem streptomycyny zorganizowane przez Radę Badań Lekarskich dostatecznie silnie uzasadniły potrzebę uruchomienia takiej produkcji. Z końcem r. 1947 planowano rozpoczęcie produkcji na dużą skalę. Miesięczne zapotrzebowanie na streptomycynę oblicza się w Anglii na 1.000.000 gr, przy ściśle opracowanych sposobach dystrybucji, opierających się na doświadczeniach i wskazaniach lekarskich.

Wymogi, stawiane streptomycynie przez czynniki kontrolne, są ujęte podobnie jak przepisy dotyczące kontroli penicyliny. Streptomycyna musi posiadać odpowiednią moc, musi być jałowa, pozbawiona ciał gorączkotwórczych, zawierać możliwie najmniej ciał o działaniu farmakodynamicznym histaminy. Zawartość wody suchej soli streptomycyny nie może przekraczać 3%, a jej roztwory mu

szą być przejrzyste i posiadać odpowiednie pH. Preparaty streptomycyny nie mogą być toksyczne i muszą spełniać wszystkie postawione im w tym kierunku warunki. Streptomycyna musi być wreszcie poddana próbie na identyczność. Próba ta ma na celu odróżnienie streptomycyny od bardziej toksycznego, a biologicznie bardzo zbliżonego antybiotyku, streptotrycyny.

Produkcja streptomycyny odbywa się drogą biologiczną i przypomina bardzo produkcję penicyliny. Znany jest obecnie wzór strukturalny streptomycyny. Ostatnio przestawiono produkcję z chlorowodorku streptomycyny na złożoną sól wapniową streptomycyny (C_{21} H_{39} O_{12} N_7 3HCl-½ $CaCl_2$). Sól ta jest praktycznie wolna od zanieczyszczeń i jest jednym z najczystszych preparatów, stosowanych w medycynie. Mimo to rozpiętość dawki leczniczej i dawki toksycznej dla ustroju wyższego nie jest tak duża, jak u penicyliny. Ze zwiększeniem dostępności streptomycyny i powszechności jej używania można wiązać pewne nadzieje w zwalczaniu ważnych społecznie, epidemicznych chorób zakaźnych, wywołanych przez tę grupę drobnoustrojów, na które nie działa penicylina (gramoujemne pałeczki i kwasoodporne prątki).

Rozgłos, jaki zyskała streptomycyna, jest w dużej mierze uzasadniony, wymaga jednak krytycznej oceny. Przy pomocy streptomycyny udało się poraz pierwszy wyleczyć około 50% chorych na takie postacie gruźlicy, które w 100% miały przebieg śmiertelny (gruźlicze zapalenie opon mózgowo - rdzeniowych, gruźlica rozsiana, t. zw. prosówkowa). Nie oznacza to jednak, aby streptomycyna leczyła wszystkie postacie gruźlicy, przeciwnie, leczenie pewnych form gruźlicy przy pomocy streptomycyny jest wyraźnie niekorzystne dla chorego.

Należy przypuszczać, że dalsze badania nad udoskonaleniem streptomycyny doprowadzą do tych samych wyników, jakie uzyskano przy penicylinie.

Antybiotyki — jak to widzimy z omówionych dwu tylko związków penicyliny i streptomycyny —stały się nietylko zagadnieniem naukowym i biologicznym, ale nową gałęzią przemysłu chemiczno - farmaceutycznego. Bardzo pożyteczną okazała się tu współpraca mikrobiologa i chemika. Należy się spodziewać nowych zdobyczy chemoterapii, nowego wglądu w budowę nieznanych nam dotąd związków i nowych spostrzeżeń z zakresu drobnoustrojowej przemiany materii.

LITERATURA

Coghill, R. D.: Chem. a. Engin. News, 1944, 22, 583.

Coghill, R. D., Koch, R. S.: Chem. a. Engin. News, 1945, 23, 2310.

Penicillin Conference, 26 — 27, III, 1946 U. S. Public. Health Service, National Research Council.

Antibiotics Annals of The New York Academy of Science, V. XLVIII, Art. 2, 1946.

Federal Food, Drug, and Cosmetic Act and General Regulations. F. D. A. F. S. A. 1945, 11227 - 11237.

Waksmann, S. A.: Microbial Antagonisms and Antibiotic Substances. The Commonwealth Fund, 1945.

Berry, H.: Pharmacy of Penicillin. Fleming A.: Penicillin, Blakiston, Co, 1946.

Piśmiennictwo polskie:

1) Chmielewska I.: Produkcja penicyliny. Podstawy procesu fermentacji 1947 (oddany do druku). Pol. Tyg. Lek. 1947, Nr. 32—33.

2) Korzybski T.: Synteza penicyliny, 1947 (oddany do druku). Produkcja penicyliny. Podstawy procesu fermentacji, 1947 (oddany do druku) Pol. Tyg. Lek. 1946, Nr. 27-28. Przegl. Lek. 1947.

3) Kuryłowicz W.: Penicylina, Książnica - Atlas, 1946, Wyd. II. — Pol. Tyg. Lek. 1947, Nr. 10. — Przegl. Lek. 1947, Nr. 5-6. — Wszechświat, 1947, z. 3. — Pamiętnik Zjazdu Mikrobiologów Polskich, 1947 (ref. programowy) w druku. — Pamiętnik Zjazdu Internistów Polskich, 1947 (ref. programowy) w druku.

4) Kuryłowicz W. — Ślopek S.: Przegl. Lek. 1947, Nr. 7. — Przegl. Lek. 1947, Nr. 17 — 18.

5) Urbański T.: Przemysł Chemiczny, 1947, Nr. 1).

Summary:

In the article the features of antibiotic substances have been briefly reviewed and the results were presented as a biological problem. The author has dealt with the organization of the research as well as with the production processes.

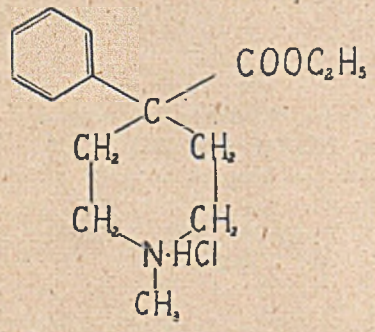
Z zagadnień syntezy chemoterapeutyków

Inż. H. Bojarska-Dahlig.

Rozwój pewnych działów chemoterapii jest ściśle związany z wojną. Tak więc zawsze w okresie wojennym wzrasta zapotrzebowanie głównie na analgetyki, anestetyki i antyseptyki. W artykule niniejszym zostały więc wyodrębnione te trzy działy. Następnie omówione będą środki antymalaryczne i anty gruźlicze, gdyż zwalczanie chorób tak powszechnych, jak malaria i gruźlica, nie rozwiązane do tej pory, tym bardziej w okresie wojennym i powojennym stało się kwestią palącą, zwłaszcza, gdy chodzi o gruźlicę. W końcu będzie mowa o sulfanilamidach, których odrębne ujęcie może jest jednak słuszne z tego względu, że stanowią one zwartą grupę chemoterapeutyków, wprowadzonych stosunkowo krótko przed wojną i że w tej właśnie grupie poczyniono takie postępy, że zdołały je jedynie przyćmić prace z dziedziny antybiotyków.

Analgetyki.

Dolantyna (Demerol, Dolosal) jest jednym z bardzo poważnych osiągnięć na polu syntetycznych środków leczniczych. Jest to związek o pierścieniu piperydynowym. Po-



dobny jest w działaniu analgetycznym do morfiny, nie posiada własności hipnotycznych.

Produktami wyjściowymi do skomplikowanej syntezy, składającej się z wielu przejść, są chlorek benzylu i dwuetanoloamina.

Nowym analgetykiem jest także 1 : 1-dwufenylo - 1 - (dwumetyloaminoizopropylo) - -butanon-2. Działanie znieczulające ma tego rzędu, co morfina, przewyższa ją jednak brakiem występowania efektów ubocznych. Jest pod niektórymi względami lepszy niż Dolantyna. Produkowany był w czasie wojny pod nazwą Amidonu przez fabrykę I. G w Hoechst.

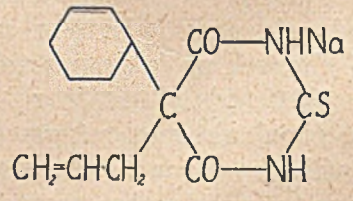
W latach 1946 — 1947 w Anglii prowadzono badania nad całą grupą związków spokrewnionych z wyżej wymienionym analgetykiem. Produktami wyjściowymi do syntez tych związków były różne chlorki aminoalkilowe i dwufenyloacetonitryl.

W krajach anglosaskich produkowano Pentydynę, środek o działaniu również b. zbliżonym do morfiny, nie pozbawiony jednak zupełnie efektów ubocznych, właściwych morfinie. Pentydyna jest to ester etylowy kwasu 4 fenylo-1-metylopiperydyno-4-karboksylowego.

Anestetyki.

Dużo uwagi poświęcono grupie barbituranów, a następnie tiobarbituranów.

Przez pewien czas uważano, że Evipan jest najlepszym środkiem tej klasy związków pirymidynowych i stanowi maksimum tego, co da się tu osiągnąć. Tymczasem w r. 1946 zaczęto w Wielkiej Brytanii stosować nowy środek z grupy tiobarbituranów, tzw. Kemital, przewyższający Evipan pod wieloma względami.



Jest to sól sodowa kwasu 5-cykloheksenylo-$\triangle^2$-5-allylo-2-tiobarbiturowego.

Również w Wielkiej Brytanii wprowadzono na rynek Pentotal, czyli sól sodową kwasu 1-metylobutyloetylotiobarbiturowego, który także w znacznym stopniu zastąpił Evipan. Obecnie jest Pentotal produkowany w Anglii równolegle trzema metodami; co do szczegółów — brak naogół danych w literaturze.

Prawdopodobnie, jak zwykle przy barbituranach, trudność stanowi otrzymanie odpowiednio podstawionego estru malonowego.

Przy anestezjach barbituranami stosuje się obecnie pomocniczo nowy związek, Myanesinę, odznaczającą się tym, że daje z barbitu-

ranami zupełnie nietoksyczne związki. Preparat ten wyrabiany jest w Angii pod nazwą „B.D.H. 312".

Monocaina jest to ester 2 izobutyloaminoetylo - p - aminobenzoesowy, stosowany bywa w postaci mrówczanu lub chlorowodorku.

W poszukiwaniu nowych anestetyków badano rozmaite grupy związków. Okazało się, że niektóre z pochodnych alkoksy - izochlorowcooksyaminonitrobenzenowych posiadają zastosowanie do anestezji lokalnej, np. 1-propoksy - 2 - amino - 4 - nitrobenzol jest aż 200 razy silniejszy niż kokaina, pochodna n-butoksy jest jeszcze aktywniejsza.

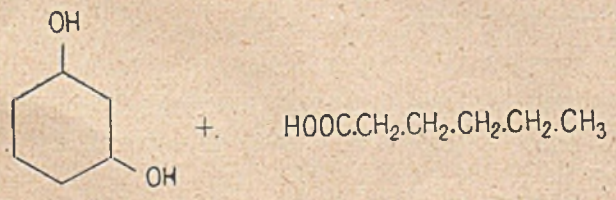
Antyseptyki.

Furacin jest to środek dezynfekcyjny, wprowadzony w U.S.A. w końcu wojny, bardzo mało toksyczny. Chemicznie jest to 5 nitro-2-furaldehydrosemikarbazon. Podczas badań pochodnych furanowych okazało się, że grupa nitrowa w pozycji 5 znacznie wzmaga własności bakteriostatyczne.

Rtęć posiada wyjątkową łatwość przyłączania się do pierścienia benzenowego. Opierając się na podobieństwie pierścienia pirydynowego do benzenowego, badano pochodne rtęciowe pirydyny. Okazało się, że względnie łatwo można otrzymać jednopodstawione produkty w reakcji pomiędzy pirydyną a octanem rtęci. Związki otrzymane mają wysokie własności bakteriobójcze przy jednoczesnej małej toksyczności.

Z pochodnych rtęci wszedł także w czasie wojny w użycie etylomerkurotiosalicylan sodowy, stosowany do dezynfekcji skóry.

Caprocol, czyli heksylorezorcyna jest nowoczesnym środkiem dezynfekcyjnym, stosowanym w U.S.A. i w Anglii. Otrzymuje się przez działanie na rezorcynę kwasem kapronowym, po przegrupowaniu Friesa redukuje się grupę CO na CH_2:



Caprocol ma wysoki współczynnik fenolowy, bo wynoszący 147, podczas gdy dla fenolu f=1.

Dla przypomnienia:

$$f = \frac{\text{min. dawka bakteriobójcza subst. badanej}}{\text{„ „ „ fenolu}}$$

W pewnym sensie do środków dezynfekcyjnych można zaliczyć leki przeciwko świerzbowi, chorobie, która zawsze w czasie wojny i w okresie powojennym zyskuje na nasileniu. W czasie wojny wprowadzono między innymi jedno- i dwusiarczek czteroetylotiuramu, bardzo podobno skuteczne. Produktami wyjściowymi do syntezy są dwuetylamina i CS_2.

Środki antymalaryczne.

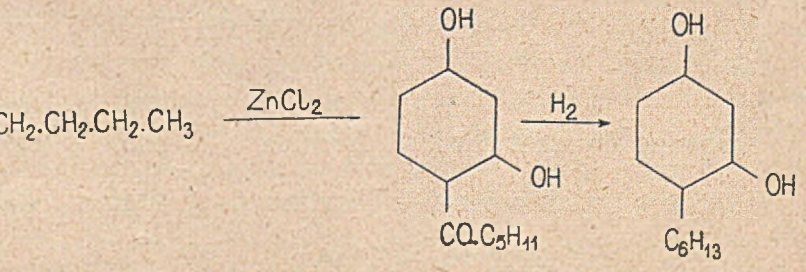
Znane dotychczas środki antymalaryczne nie były nigdy wystarczające. Preparaty te — to przeważnie pochodne akrydynowe, lub chinolinowe, jak Atebryna lub Plasmochin.

Najdawniejszy lek przeciw malarii stanowiła chinina. W r. 1945 Woodward i Doering wykonali jej pełną syntezę, jest ona jednak zbyt skomplikowana i kosztowna, by mogła znaleźć zastosowanie przemysłowe.

Badania w poszukiwaniu substancji przeciwmalarycznej prowadzone były i są w wielu krajach. Badania te rozpoczęto, opierając się na dotychczasowych doświadczeniach, od pochodnych akrydynowych i chinolinowych. Znaleziono między innymi w tym dziale wprowadzoną obecnie na rynek w U.S.A. Pentachinę, czyli 6-metoksy-8-(5-izopropyloaminoamyloamino)-chinolinę.

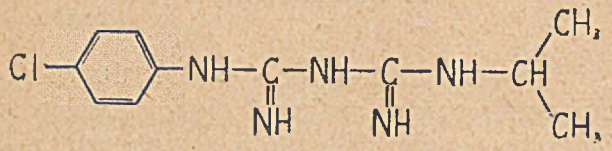
Niestety z powodu zbyt dużej toksyczności środek ten nie może być stosowany profilaktycznie.

I. G. wyprodukowało Brachysan, także pochodną chinolinową.



Najlepszym podobno z odkrytych środków antymalarycznych jest Paludryna. Jest to w odróżnieniu od dotychczas znanych

środków pochodna guanidynowa: N_1-p chlorofenylo-N_5-izopropylodwuguanidyna.



Dzięki niskiej toksyczności może być Paludryna również stosowana profilaktycznie.

Środki przeciwgruźlicze.

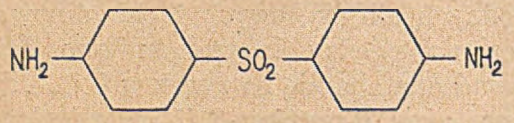
We wszystkich krajach, posiadających odpowiednie po temu środki, są prowadzone intensywne poszukiwania syntytecznych leków przeciw gruźlicy, której nasilenie zwykle wzrasta po wojnie naskutek ciężkich warunków życiowych.

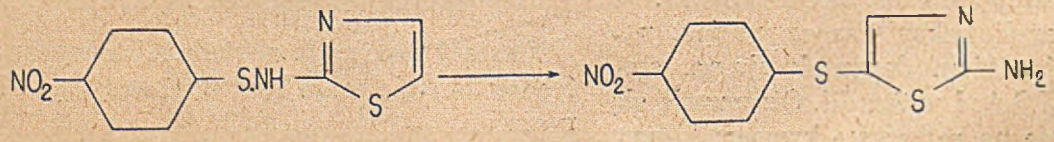
Opierając się na przesłankach teoretycznych, pracowano głównie w tej dziedzinie nad aminosulfonami aromatycznymi.

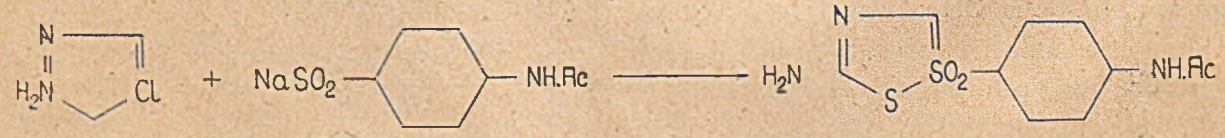
Odkryto w tej grupie parę związków, które ewentualnie mogłyby być pożyteczne w praktyce klinicznej.

Substancją podstawową jest tu 4,4'-dwuaminodwufenylosulfon.

In vitro wykazuje on dużą aktywność, jednak jest zbyt toksyczny i zbyt słabo rozpuszczalny, czyli nie posiada cech dobrego chemoterapeutyka. Mniej toksyczne są pochodne, w których nie ma grup NH_2, więc np.:







pochodna dwuacetylowa — Rodilon

„ galaktozowa — Tibatina

„ sulfoksylowa — Diason

„ glukozokwaśnosiarczynowa — Promin.

Szczególnie dwa ostatnie związki okazały się tak mało toksyczne i dobrze rozpuszczalne, że zastosowano je dość szeroko, jednak efekty są zbyt mało pewne, by wprowadzenie ostateczne tych leków do terapii było wskazane.

Duże nadzieje wiąże się z 4,2'-dwuaminofenylo-5'-tiazolosulfonem, czyli Promizolem, który jest mało toksyczny i bardzo aktywny in vivo. Zdaje się jednak, że środek ten zawiódł w próbach klinicznych. Promizol można otrzymywać trzema metodami:

1) metoda amerykańska: w reakcji p-nitrofenylochloromerkaptanu z 2-aminotiazolem powstaje 2-pochodna, która się następnie przegrupowuje na 5-pochodną.

Produkt poddaje się utlenieniu na sulfon, a następnie redukuje się grupę nitrową.

2) metoda szwedzka polega na reakcji pomiędzy 2-amino - 5-chlorotiazolem a solą sodową kwasu p-acetyloaminobenzenosulfinowego:

3) metoda duńska wychodzi z 2-acetyloamino - 5 bromotiazolu i p-acetyloaminofenylomerkaptanu, następnie produkt utlenia się na sulfon i odacetylowuje.

Z tych trzech metod pod względem rentowności najlepsza jest metoda szwedzka.

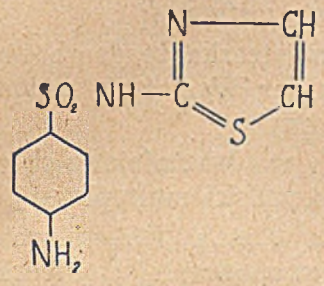
Sulfanilamidy.

Sulfanilamidy są nową grupą leków, bo ich „historia" zaczyna się od r. 1932, czyli od odkrycia Domagka i współpracowników, że Prontosil zwalcza bakterie grupy kokków.

W okresie wojennym, jak już zaznaczono, chemia sulfanilamidów poczyniła znaczne postępy, które nie stały się głośne jedynie dzięki temu, że na widownię wystąpiły antybiotyki.

Wśród syntetycznych środków leczniczych grupa sulfanilamidów zajmuje pierwsze miejsce. Liczba znanych sulfanilamidów wynosi około 4000, część z nich tylko jednak ma zastosowanie kliniczne.

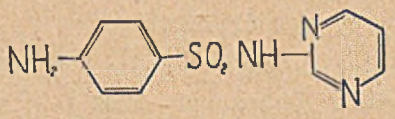
Krótko przed wojną, w r. 1939 został wypuszczony przez fabrykę Ciba, szeroko obecnie używany Cibasol. O zainteresowaniu sufanilamidami niech świadczy fakt, że w tym samym czasie preparat ten został opracowany przez dziesięć innych laboratoriów.



Sprawa otrzymania Cibasolu sprowadza się właściwie do otrzymania aminotiazolu.

Opracowany następnie metylosulfotiazol o własnościach podobnych do sulfotiazolu, czyli Cibasolu, jest mniej, rozpowszechniony, tak samo inne pochodne sulfotiazolu, jak np. sukcinoilosulfotiazol. Znana jeszcze przed wojną sulfopirydyna, czyli Dagenan weszła szeroko w użycie w okresie wojennym.

W r. 1940 Roblin wykonał syntezę 2 sulfanilamidopirymidyny, tzw. sulfodiazyny, która znalazła zastosowanie w leczeniu ran jako środek przeciwgnilny pod nazwą Debenal.



W r. 1942 Am. Cyanamid Comp. uruchomiła produkcję sulfodiazyny. Sulfanilamid ten otrzymuje się przez kondensację odpowiedniego sulfochlorku z aminopirydyną.

Do syntezy sulfoguanidyny produktami wyjściowymi są guanidyna i kwas formylooctowy. Środek ten jest stosowany przy chorobach żołądka.

Otrzymano także niektóre pochodne sulfanilamidowe z pierścieniem azynowym.

Koncern I. G. uruchomił w czasie wojny produkcję sulfotiomocznika, czyli Badionalu.

Jedną z ciekawszych pochodnych grupy sulfanilamidów jest N_4-nikotynylo - sulfanilamid.

Marfanil, wynaleziony w Niemczech w czasie wojny nie jest ściśle sulfanilamidem, gdyż w pozycji para ma podstawioną grupę metylową. Produktem wyjściowym do jego syntezy jest benzyloamina. Stosowany jest jako środek dezynfekcyjny do ran.

Summary:

The developments of the chemistry of synthetic drugs during the war and postwar years have been described. The author discusses the progress in the chemistry and manufacture of analgesic drugs, anaesthetics, antiseptics, antimalarials, antitubercular drugs and sulphanilamides.

Osiągnięcia Z.S.R.R. w dziedzinie katalizy

Mgr. E. Treszczanowicz

Rozwój przemysłowych metod katalitycznych produkcji wymagał podjęcia teoretycznych badań w dziedzinie katalizy, która stała się stopniowo jednym z najważniejszych i najbardziej obszernych działów nowoczesnej chemii fizycznej. Prace radzieckiej szkoły katalitycznej zajmują obecnie jedno z czołowych miejsc w kształtowaniu się tego działu fizyko-chemicznej nauki, szczególnie co do swego zakresu, znaczenia problemów i ilości badań. Dużą liczbę badań mechanizmów i kinetyki różnych reakcyj ważniejszych procesów prowadziła szkoła **N. D. Zielińskiego.**

Najbardziej obszerne badania dotyczyły przede wszystkim uwodorniania i odwodorniania węglowodorów, cyklizacji i aromatyzacji węglowodorów, katalizy nieodwracalnej. (Zieliński, Bałandin, Kazański, Plate, Frost, Dinces, Mołdawski, Niemcew i inni).

Przede wszystkim należy podkreślić powstanie w ZSRR kilku oryginalnych i cieka-

wych teoryj katalizy. Wnoszą one nowe koncepcje i rzucają nieco światła w tę dziedzinę, która dotychczas opanowana była jedynie przez czysty eksperyment.

Są to: teoria multypletów Bałandina, teoria zespołów Kobozewa oraz teoria przesycenia i przygotowywania katalizatorów Rogińskiego.

Teoria Multypletów Bałandina.

Mechanizm katalizy dla większości stałych katalizatorów daje się wytłumaczyć wysuniętą przez A. A. Bałandina teorią multypletów [1]). Idea Taylora aktywnych punktów i niejednorodności powierzchni oraz przypisywanie katalizatorom fazy krystalicznej, odegrały dużą rolę przy tworzeniu się tej teorii.

Tego, że powierzchnia katalizująca jest niejednorodną, i że znajdują się na niej jedynie punktu aktywne, gdzie reakcja zachodzi, dowodzą następujące obserwacje:

1. Niewspółmierność pomiędzy ogólną powierzchnią adsorbcyjną i katalityczną.
2. Znikanie działania katalitycznego przy zatruciu katalizatora wtedy, gdy adsorbcja prawie nie zmniejsza się.
3. Możliwość częściowego zatrucia, a więc gdy zatrzymana zostaje jedna reakcja, ale jeszcze przebiega inna.

Przy adsorbcji cząsteczka wiązana jest przez **jeden punkt powierzchni,** podlega jedynie niedużym oddziaływaniom, a wskutek cieplnej fluktuacji może ulecieć niezmieniona lub przeskoczyć na sąsiedni punkt adsorbcji.

Przy katalizie wg. teorii multypletów cząsteczkę przyciąga kilka aktywnych punktów, tworzących multyplet (dublet, triplet itd.).

Na katalitycznym multyplecie zachodzi rozpad i kolejna synteza cząsteczek. Według teorii multypletów rolę promotorów objaśnia się powstawaniem dodatkowych aktywnych „centrów", których liczba w wejściowym katalizatorze jest niedostateczna.

[1]) A. A. Bałandin, Zeitschr. Phys. Chemie 2 289—316 (1929); L. N. Obriadczykow „Technologia nefti" II 161 — 169 (1947).

Rola nośników — polega na stabilizacji centrów krystalicznych i zmianie konfiguracji, przy czym taka deformacja multypletów może zasadniczo zmienić własności katalizatora.

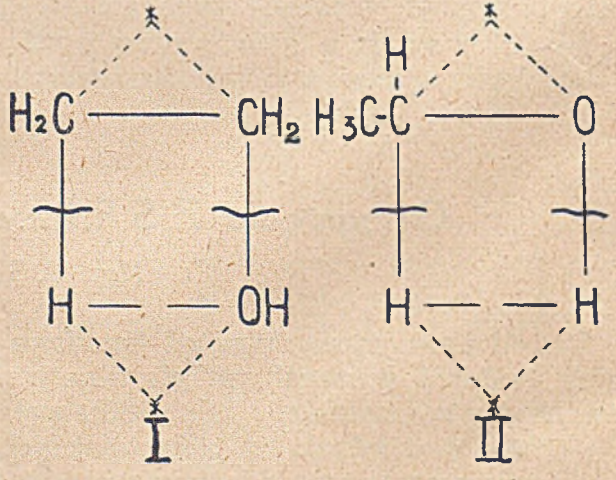
Są pewne podstawy do przypuszczania, że wśród **różnych metod aktywacji** i promotorowania katalizatorów są i takie, istota których sprowadza się do **zmiany odległości między atomami w siatce krystalicznej.** Tu mogą być zaliczone: aktywacja katalizatora drogą utleniania i kolejnej redukcji, jak również promotorowania tlenem.

W niejednorodnej katalizie wg. teorii multypletów są następujące stany kolejne reakcji:

1. wejściowa cząsteczka;
2. ta sama cząsteczka zaadsorbowana siłami Van der Waalsa na powierzchni katalizatora;
3. przejście w **wartościowo-chemiczny stan — kompleks multypletu;**
4. przemiana w stan molekularnej adsorbcji nowopowstałej cząsteczki;
5. desorbcja.

Siły Van der Waalsa przed momentem lub w momencie zderzenia nadają cząsteczce określoną orientację.

Reakcje dehydratacji (I) i dehydrogenizacji (II) alkoholu na dublecie przebiegają według nast. schematu (rys. 1).



Aktywne punkty multypletu (oznaczone na rys. 1 gwiazdką) winny znajdować się na pewnej określonej odległości jeden od drugiego. Jeżeli ta odległość jest zbyt duża, kataliza nie zachodzi, ponieważ siły przyciągające szybko się zmniejszają.

Teoria multypletów wiąże specyficzną aktywność (tzw. specyficzność) **katalizatora ze strukturą jego i parametrami jego siatki krystalicznej.** Zgodnie z tą teorią, **atomy katalizatora** i związana z niemi **część cząsteczki**, w której zlokalizowana jest reakcja, tworzą multyplet. Specyficzna **grupowa aktywność katalizatorów określa się** w pierwszym rzędzie **możliwością tworzenia multypletu**, koniecznego dla danej reakcji katalitycznej.

Charakterystycznym dla teoriii multypletów jest **pojęcie o strukturowej zgodności siatki katalizatora i bezpośrednio uczestniczących w katalizie części cząsteczek.**

Rozpatrując model siatki katalizatora dehydrogenizującego i model cykloheksanu (wg Payera), reagującego na nim, Bałandin znajduje zależność funkcyjną odległości przyczepienia wodoru przy atomie węgla od atomu katalizatora w zależności od promienia atomu katalizatora. Odległość ta dla katalizatorów odwodorniających zawarta jest w wąskich granicach 1—0,79°A.

Ciekawym jest, że dolna granica odległości wymienionej odpowiada, wg. teorii mechaniki kwantowej, promieniowi wodoru.

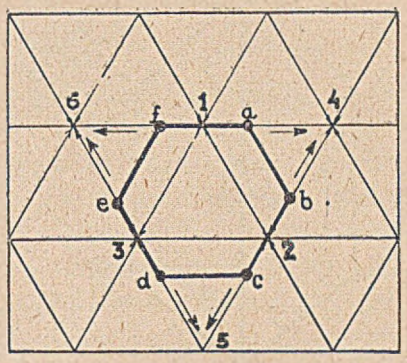
Wymienione wyżej odległości dają tylko niektóre pierwiastki, a mianowicie takie, których promienie atomu wynoszą od 1,236 do 1,397

Należą tu właśnie pierwiastki odwodorniające Pd, Pt, Ir, Rh, Cu, Co, Ni, Fe (Kryst. w układzie regularnym, z centrowanymi ścianami) oraz Os, Zn, Co, Ru (kryst. w układzie heksagonalnym).

Przy odwodornianiu katalitycznym sześcioczłonowych naftenów na Pt wg. teorii Bałandina, rozkład multypletów na platynie winien odpowiadać symetrii cykloheksanu. Bałandin zakłada, że pierścień cykloheksanu ulega rozpłaszczeniu.

Jak zaznaczono na rys. 2 siatka platyny (układu regularnego o ścianach oktaedrycznych) stanowi szereg trójkątów z atomami w węzłach. Szkielet cykloheksanu — prawidłowy sześciokąt. Aktywne punkty 1, 2, 3 utrzymują każdy po 2C; aktywne punkty 4, 5, 6 przyciągają po 2 H.

W ten sposób Bałandin przypuszcza istnienie sekstetu. Dosyć przekonywującym potwierdzeniem doświadczalnym tej koncepcji jest stwierdzenie, że na wyżej wymienionych katalizatorach zawsze obserwuje się odszczepienie odrazu 6 atomów wodoru.



Reakcje nieodwracalnej katalizy[2]), zaobserwowane poraz pierwszy przez Zielińskiego przy nieodwracalnej przemianie cykloheksenu, wzgl. cykloheksadienu, dają się doskonale wytłumaczyć z pomocą tej teorii i przy założeniu mechanizmu tripletu (jako niepełnego sekstetu).

Po ostatecznym przemieszczeniu wodoru powstaje benzen i cykloheksan:

$$2C_6H_8 = C_6H_6 + 3C_6H_{10}$$
$$3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}$$

Benzen i cykloheksan nie zdolne są do przejścia z powrotem w cykloheksen.

Odczepienie dwu atomów wodoru wzgl. **czterech atomów od cykloheksanu z utworzeniem cykloheksenu** lub cykloheksadienu daje się przeprowadzić **tylko z katalizatorami takimi jak** Cr_2O_3. W tym wypadku przyjmuje Bałandin istnienie ułożenia cząsteczki nie płaskiego, ale „żebrowego", bocznego[3]), przy czym reakcja zachodzić ma na dublecie.

Dalszym potwierdzeniem koncepcji sekstetu jest fakt, że 5-o i 7-o członowe nafteny nie zdolne są do odwodornienia, podobnego do odwodornienia sześcioczłonowych naftenów.

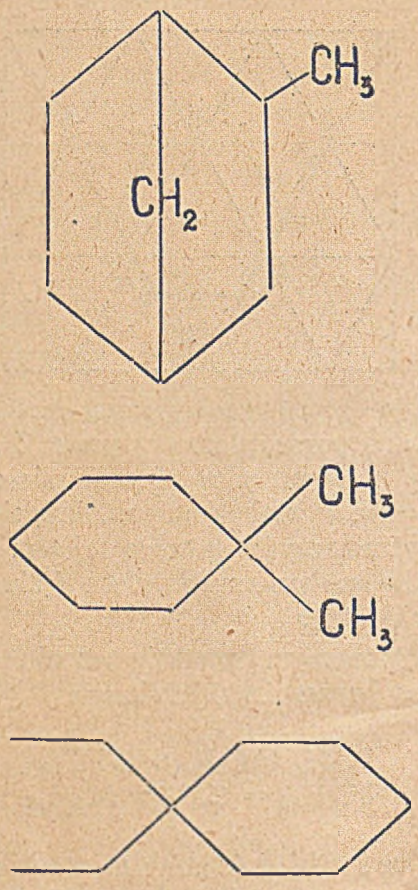
Jednakże przy b. wysokich temperaturach nafteny 5 o i 7-o członowe ulegają odwodornieniu, lecz wg. mechanizmu dubletu.

Spośród sześcioczłonowych naftenów ulegają dehydrogenizacji te, które przy tym mogą przejść w węglowodory aromatyczne. Takie węglowodory i inne, podobne do powyż-

[2]) Zelinsky i Clinka, Berl. Ber. 44 2305, 1911; Zelinsky i Pawłow; Berl. Ber 57, 1066, 1924.

[3]) S. N. Obriadczikow „Technologia nefti" 210, 1947.

szych nie ulegają dehydrogenizacji, ponieważ nie mogą przejść w węglowodory aromatyczne.



Rola międzyatomowej odległości w siatce metalu, jako ważnego czynnika katalitycznej aktywności **została potwierdzona również w zasadzie zachowania kąta watościowości węgla.**

Została ona poraz pierwszy podana przez Twigga G. H. i Rideal'a E. K.[4]) dla warunków uwodorniania związków etylenowych.

Zasada ta zgadza się z założeniami teorii multypletów i charakteryzuje się warunkiem minimalnego naprężenia wiązań, które powstają w cząsteczce reagującej przy wzajemnym działaniu jej z elementami powierzchni.

Obliczona na podstawie tych założeń **odległość między dwoma atomami niklu,** przy której cząsteczka etylenu ulega adsorbcji bez rapięcia (a więc zachodzi reakcja uwodornienia) wynosi 2,73 Å.

To też w wypadku uwodorniania związków etylenowych spis katalizatorów wyżej podanych winien objąć również Fe, Cr, V, U, W, promienie atomowe których leżą w wymaganych przedziałach.

Należy jednak zauważyć, że **międzyatomowe odległości nie są jedynymi czynnikami, wpływającymi na chemosorbcję i na katalityczną aktywność powierzchni.**

Ważnym zagadnieniem jest również **stopień zapełnienia powierzchni adsorbowanemi cząsteczkami**[5]) i wzajemne działanie sąsiednich adsorbowanych cząsteczek między sobą. Stopień ten dla różnych ścian tego samego kryształu jest inny.

Należy również pamiętać, że **katalizują niektóre punkty, a nie wszystkie atomy, rozmieszczone na danej ścianie siatki.**

Z przedstawionego materiału wynika, że aktywne punkty, znajdujące się w różnych płaszczyznach jednego i tego samego kryształu, mogą wykazywać inną adsorbcyjną i katalityczną aktywność na skutek różnic w ich strukturze i odległościach międzyatomowych. Pogląd ten potwierdzony został szeregiem eksperymentalnych danych.

Rozwijając dalej swą teorię, Bałandin rozpatruje aktywność katalityczną, jako funkcję zdolności adsorbcyjnej. Odpowiednia krzywa aktywności przechodzi przez maksimum i dlatego silna adsorbcja nie sprzyja katalizie.

Stwierdza więc on istnienie:

a) aktywnych punktów o silnej adsorbcji i niezależnie od nich,
b) aktywnych punktów o dużej katalitycznej aktywności, lecz o bardziej słabej adsorbcji.

Przy wyborze aktywnego katalizatora dla reakcji endotermicznej potencjał adsorbcyjny katalizatora q w miarę możności winien zbliżać się do połowy sumy energii wiązań reagujących S : 2 (tj. rozrywanych i powstających).[6]).

Dla najbardziej aktywnego katalizatora energetyczny potencjał równy jest połowie efektu cieplnego reakcji katalizowanej.

Przy egzotermicznej reakcji dla najbardziej aktywnego katalizatora adsorbcyjny poten

4) G. H. Twigg, E. K. Rideal. Trans Far. Soc. 36,533, 1940. patrz również Uspiechy Chimii, XV. I, str. 29 — 35 (1946).

5) A. A. Bałandin i J. T. Eidus, Uspiechy Chimii XV. 1, 15 — 35 (1946).

6) A. A. Bałandin „Żurnał Obszczej Chimii" t. XVI 6. 793 — 804 (1946) Uspiechy Chimii XVI 4. 499 (1947).

cjał różni się od połowy sumy energii reagujących wiązań nie więcej, jak o połowę ciepła reakcji

$$\left(q - \frac{S}{2}\right) < \frac{U}{2}$$

Niedawno, również w oparciu o ogólną teorię multypletów i o krytyczną analizę dużej ilość materiału eksperymentalnego, wysunięta została nowa teoria uwodorniania[7]).

Podstawą tej teorii są wyobrażenia o dwu rodzajach aktywnych miejsc (centrów), z których jedne aktywują wodór, drugie — uwodorniany związek. Przejściowe stadia— to adsorbowane atomy wodoru i nawpółuwodorniona forma. Na podstawie teorii wyprowadzone zostało ogólne równanie kinetyczne, stosowane w szerokim przedziale temp., ciśnienia i stosunku składników, oraz równania kinetyczne dla uwodorniania mieszaniny np. węglowodorów.

Przy analizie przyczyn podwyższenia aktywności w katalizatorach mieszanych i specyficzności katalitycznego działania bierze się wg. Bałandina, pod uwagę nie tylko składowy charakter aktywnego miejsca, ale i **zachowanie mikroszorstkości** (mikroszerochowatosti), na skutek czego do odpowiednich wzorów na energię wiązania pomiędzy cząsteczką katalizowaną a katalizatorem wprowadza autor określoną część energii sublimacji katalizatora, tym większą, im bardziej na zewnątrz powierzchni występuje dany punkt aktywny. Wytwarza się tym sposobem przejście od teorii multypletów do teorii niejednorodnych powierzchni (Taylora) i teorii przesycenia Rogińskiego. Ostatnia bowiem teoria głosi, że człon sublimacyjny jest tym większy, im bardziej oddalona jest od równowagi reakcja, stosowana do przygotowywania katalizatora.

Zmiana sposobu przygotowywania katalizatora różnie wpływa na człon sublimycyjny.

Według T. Hara[8]) Cu z CuO, otrzymanego przez prażenie azotanu, przeprowadza jedynie dehydrogenizację cykloheksanolu, podczas gdy Cu z CuO, otrzymanego przez strącenie, powoduje również i dehydratację. Tu (punkty) miejsca aktywne dehydrogenizacji i dehydratacji różnią się energią sublimacji.

Katalizatory kwaśne, a teoria multypletów.

Należy jednakże stwierdzić, że teoria multypletów nie objaśnia mechanizmu działania dużej grupy katalizatorów o kwaśnym charakterze: jak kwas siarkowy, fosforowy, fosforodorowy, bezwodne sole chlorowcowe glinu, żelaza, cynku i innych. Wymienione katalizatory są w swym działaniu b. podobne.

Silnie przyśpieszają one reakcję polimeryzacji olefin, alkilowania węglowodorów izoalifatycznych, aromatycznych i naftenów olefinami, izomeryzacji węglowodorów nasyconych, olefin i naftenów, depolimeryzacji, dealkilowania, krackingu i w końcu przemieszczenia wodoru.

Te różnorodne reakcje są termodynamicznie prawodopodobne przy różnych temperaturach i dlatego przeznaczenie tych katalizatorów zmienia się wraz ze zmianą temperatury.

Przy niskich temp. wszystkie one katalizują reakcje syntezy, polimeryzacji i alkilowania. **Przy wysokich temp. występuje silnie zjawisko adsorbcji nieodwracalnej i związane z tym stopniowe odwodornianie cząsteczki trwale związanej.** Równocześnie następuje rozpad związanych słabiej w dalszej warstwie adsorbcyjnej cząsteczek węglowodoru nasyconego.

W rezultacie kontakty tego typu w odróżnieniu od krackingu temperaturowego nie dają **olefin, lecz węglowodory nasycone.** Dość przekonywujące tłumaczenie mechanizmu działania tych kontaktów przy krackingu podał ostatnio S. N. Obriadczykow[9]).

Badania mechanizmu działania wyżej wymienionych katalizatorów, prowadzone przy użyciu tritium[10]) (izotop wodoru), jako znaczonego atomu, doprowadziły do przyjęcia **ogólnej teorii takich katalizatorów, sprowadzającej działanie to do mechanizmu przeno**

---

[7]) A. A. Bałandin I. O. Ch. N. Nr 4, 339 (1945); A. A. Bałandin Żurn. Obszcz. Chim. XVI, 6, 793 — 804 (1946).

[8]) T. Hara, Coll. Sc. Kyolo, A9, 15 (1925). J. Amer. Chem. Soc. 1943, 65, 2276; 1944, 66, 1786.

[9]) S. N. Obriadczykow „Mechanizm i chimizm kataliticzeskowo krekinga" 1946 str. 64.

[10]) Reakcja alkilowania w fazie ciekłej: Stewart i Harman, J. Amer. Chem. Soc. 1936, 68, 1135. Reakcja izomeryzacji butanu do izobutanu: Clasebrook, Phillips, J. Amer. Chem. Soc. 1936, 58, 1944; Heldman.

szenia wodoru i opartej na przestrzennej zgodności („odpowiedniości") katalizatora i cząsteczki katalizowanej. Wymieniony mechanizm ma miejsce w obecności katalizatorów, składających się z dużych centralnych grup atomów, związanych z atomami wodoru, skierowanymi nazewnątrz.

Do b. podobnych rezultatów doszedł **Mołdawski B. L.**[11]), dla reakcyj katalizowanych przez $AlCl_3$ lub z pomocą glin aktywnych.

Według Turkevicha i Smith'a[12]) katalizatory tej grupy winny odpowiadać nast. warunkowi: przyjmować i oddawać atomy wodoru w odległości 3,5 A°. Spełniają ten warunek jakoby: kwas siarkowy, fosforowy, krzemowy, nadchlorowy, wilgotny $AlCl_3$ ($HAlCl_4$) i częściowo uwodorniony Ni.

Teoria zespołów Kobozewa.

Różniący się od zapatrywań Bałandina obraz aktywnej katalitycznej powierzchni był rozwinięty przez Kobozewa [13]) w teorii zespołów, popartej ok. 17 przykładami katalizy (reakcje uwodorniania, katalazy, oksydazy, krackingu) ilustrującymi jej podstawowe założenia i wnioski.

Wyjściowym, eksperymentalnym punktem teorii jest przechodzenie **„aktywności właściwej" przez maksimum przy rozcieńczaniu warstwy aktywnej substancji na obojętnym nośniku.** (Należy podkreślić, że autor tej teorii stosuje katalizatory o dużym rozcieńczeniu).

Zgodnie z tą teorią **aktywnym miejscom** katalizatora **przypisywana jest faza bezpostaciowa**, co wynika zresztą z tego, że katalityczną aktywność utożsamia się z grupą atomów określonego składu i ograniczonej ilości. W szczególnym wypadku zespół może się składać z jednego atomu.

W myśl tej teorii zespołów faza krystaliczna jest nośnikiem, na którym w miejscach największego adsorbcyjnego potencjału, tzw. komórki migracyjnej atomów, gromadzi się aktywna faza bezpostaciowa, tworząc zespół (ensemble).

Komórki migracji atomów na powierzchni nośnika są zamkniętymi, stosunkowo małymi płaszczyznami. W każdej z nich zespoły powstają w zależności jedynie od liczby atomów aktywnej substancji, jaka dostała się do komórki migracyjnej.

Faza bezpostaciowa rozdziela się przy przygotowywaniu i przy dużym rozcieńczeniu wśród komórek migracyjnych zespołu, zgodnie z prawami fluktuacji gęstości i praw przypadkowości. Stosując modyfikację równania fluktuacji gęstości Smoluchowskiego, Kobozew doszedł do stwierdzenia zależności aktywności właściwej od liczby atomów substancji katalitycznej, znajdującej się w komórce migracyjnej.

Skład zespołu może być oceniony z krzywej zależności aktywności właściwej od zapełnienia powierzchni.

Uogólnione równanie, wiążące aktywność stosunkową i zapełnienie, zgadza się z danymi doświadczalnymi.

Stosując teorię zespołów do reakcji rozkładu nadtlenku wodoru, Kobozew dochodzi do wniosku o jakościowym podobieństwie mechanizmu rozkładu nadtlenku wodoru w obecności tak różnych katalizatorów, jak, rozpuszczone jony metali ciężkich, subtelnie rozdrobnione metale, naturalne enzymy.

Teoria „przesycania" Rogińskiego [14]).

(Pierwsza teoria przygotowywania katalizatorów). Dużą luką w teorii katalizatora (w fazie niejednorodnej) do niedawna był brak jakiejkolwiek teorii przygotowywania katalizatorów, co powodowało, że ten ważny dla chemika dział był opanowany jedynie przez czysty eksperyment. Pierwszym usiłowaniem wypełnienia tej luki jest powstanie teorii „przesycenia", zgodnie z którą **najbardziej aktywne katalitycznie struktury powierzchni** otrzymuje się w warunkach, **gdy reakcja chemiczna, prowadząca do powstania katalizatora, przebiega możliwie z daleka od równowagi.**

Na to, by wytworzyć przesycenie w ciele stałym, należy rozporządzać przesyceniem genetycznej reakcji.

Z innych wniosków teorii przesycenia należy podkreślić przodującą **rolę końcowych, topochemicznych stadiów procesu przygotowywania**, możliwość nagromadzania się prze-

[11]) Mołdawskij, Kobylskaja, Lifszyc, Żurn, Obszcz. Chim. 1935, 5, 791; Mołdawskij, Bezdel, Żurn. Obszcz. Chim. 1946, 16, 1633;

[12]) Turkevich, Smith, Nature 1946, 157, 874.

[13]) Żurnał Fiz, Chimii 13,1 (1939); Acta Phys. Chim. 9,805 (1938); Acta Phys. Chim. 2,289 (1946).

[14]) „Sowieckaja chimia za dwadcat piat let" 1944 str. 112. S. Z. Roginski „Teoreticzeskije osnowy heterogennowo kataliza" t. 2, 1935; Żurn. Fiz. Chim. 15, 1, 1941.

sycenia od jednego stadium do następnego, możliwość aktywacji kontaktów itp.

Wychodząc z tych założeń, szereg badaczy otrzymało katalizatory o podwyższonej aktywności (Rogiński, Dobyczyn, Laczinow i inni). Najbardziej wyczerpująco sprawdzono eksperymentalnie wnioski teorii przesycenia dla tlenku niklu jako katalizatora.

M. in. na podstawie wniosku teorii przesycenia, dotyczącego celowości zwiększenia szybkości przepływu wodoru, stosowanego przy przygotowywaniu metalicznego katalizatora przez redukcję tlenków, polepszono katalizatory niklowe do uwodorniania tłuszczów i innych produktów.

Teoria przesycenia nie jest związana z określonym modelem aktywnej powierzchni.

Mikropromotorowanie.

Najszerzej rozpowszechnione w ZSRR są badania, wiążące aktywność katalityczną ze specyficznym stanem powierzchni katalizatora. Główną podstawą tego kierunku jest wyobrażenie o niejednorodności energetycznej powierzchni katalizatora, wywołanej fizycznymi odkształceniami siatki krystalicznej. W tej dziedzinie szereg zręcznych i „koronkowych" prac był wykonany przez Rogińskiego i współpracowników.

Wykazali oni[15]) metodą jednoczesnej kondensacji par metalu i niedużych dodatków gazów (O_2, H_2, N_2) na chłodnej powierzchni, pod próżnią, decydującą rolę tych dodatków w tworzeniu katalitycznie aktywnej powierzchni, oraz całkowitą obojętność katalityczną warstewek metalicznych, nie zawierających zanieczyszczeń gazowych. Działanie aktywujące znikało przy wprowadzeniu do warstwy b. znacznych ilości gazów.

Krzywe zależności aktywności katalitycznej od stężenia gazu, pochłoniętego przy kondensacji, posiadały maksima, istnienie których pozostało niezauważone przez wcześniejszych badaczy.

Nie jest dotychczas jasnym, czy mikroskopijne ilości gazów pochłoniętych przez metal w momencie tworzenia warstwy, tworzą nanowo aktywną powierzchnię, czy też rola gazów polega tylko na zabezpieczeniu, stabilizacji i zachowaniu fizycznych zmian siatki ciała stałego, zachodzących i bez domieszek w momencie tworzenia się warstwy, a okazujących się nośnikami aktywności katalitycznej.

Bardzo prawdopodobnym jest, że w podobny sposób zdolne są działać i inne, mniej lotne domieszki i że ukryte mikropromotorowanie gra dużą rolę w powstawaniu aktywnej powierzchni katalizatorów przy zwykłych metodach przygotowywania.

Nieco światła na mechanizm działania mikropromotorów rzucają obserwacje Rogińskiego[16]) o ostrym wpływie gazowych promotorów na szybkość aktywowanej sorbcji.

Wnioski, ustalone przy badaniu gazowego promotorowania, posłużyły za podstawę dla ogólnej koncepcji, przypisującej chemicznym odchyleniom ciała stałego od idealnego stanu, podstawową rolę przy tworzeniu aktywnej powierzchni niektórych grup kontaktów.

Szczególnie dużą rolę przy tym przypisuje się wchłonięciu w momencie tworzenia kontaktów, mikroskopijnych ilości substancyj zwykle uważanych za trucizny kontaktów (siarka, amoniak i inne).

Takie wchłanianie przy zwykłych metodach przygotowywania katalizatorów daje się obserwować, przy stosowaniu sztucznych radioaktywnych izotopów w charakterze atomów znaczonych (Breźniowa, Rogiński).

Wchłonięte domieszki zmieniają aktywacyjne potencjały adsorbcyjnych etapów katalizy i stosunek szybkości oddzielnych etapów.

Część sowieckich badaczy (D a n k o w, F r o s t, S z a p i r o)[17]), idąc za opinią szeroko rozpowszechnioną w krajach zachodnich, usiłowała ustalić zależność aktywności katalitycznej od wierzchołków, krawędzi kryształów, od międzykrystalicznych granic i prostszych fizycznych odchyleń ciała stałego od idealnego uporządkowania.

Z eksperymentalnych rezultatów, które służyły, jako dowód tych punktów widzenia, podkreślić należy obserwacje o istnieniu op-

---

[15]) Z. S. Rogiński: „Trudy tretej fiz. chim. konferencji". 1928; E. S. Ablezowa, S. Z. Rogiński DANZSSR, 487, 1935.

[16]) S. Z. Rogiński: Żurn. Fiz. Chim. 15, 1, 1941; DANZSSR, 30, 1941.

[17]) Dankow T. O. Usp. fiz. nauk 14, 63, 1934; A. W. Frost i Szapiro DANZSSR, 243, 1938.

tymalnej dyspersji, przy której katalityczna aktywność ciała stałego jest najwyższa (R u b i n s z t e j n. A.)[18]).

Statystyka powierzchni katalizatora

Odchylenia obserwowane dla izoterm adsorbcji, dla kinetyki tzw. aktywowanej sorbcji, dawno nasuwały przypuszczenia o niejednorodności powierzchni katalizatorów i obecności na tych powierzchniach miejsc o różnych własnościach.

Rozwijając statystyczną teorię izotermy adsorbcji Freundlicha, udało się radzieckim autorom, na kilka lat przed pracami angielskimi, rozwiązać podstawowe dla teorii katalizy zagadnienia o zależności adsorbcyjnej izotermy od charakteru niejednorodności katalitycznej powierzchni lub sił wzajemnego działania adsorbowanych cząsteczek (S ł o w i c z i H a r a h o r i ń a[19]), Z e l d o w i c z, T e m k i n, R o g i ń s k i). Wychodząc z logarytmicznej izotermy adsorbcji, T e m k i n dał objaśnienie często spotykanego w kinetyce katalitycznej ułamkowego rzędu reakcji, jak też otrzymał równania dla kinetyki aktywowanej adsorbcji i katalitycznej reakcji.

Stosunek adsorbcji do katalizy.

Rozszyfrowanie wzajemnych stosunków adsorbcji i katalizy oraz szczegółowe badanie kinetyki prowadzili E l o w i c z, Z e l d k o w i c z i R o g i ń s k i. B. skrupulatne, wnikliwe badania utleniania CO na dwutlenku manganu, reakcji uwodorniania etylenu na niklu (E l o w i c z i Ż a b r o w a), dały cenne rezultaty.

Np. w ostatnim wypadku udało się wykryć szereg istotnych własności procesu (dwa mechanizmy procesu, kilka typów aktywnych miejsc, trujące działanie wysokotemperaturowej adsorbcji itd.).

Wykryte własności wprowadziły poważne korekty do pojęcia wzajemnych stosunków adsorbcji i katalizy[20]). Wytworzył się więc nowy punkt widzenia, który naturalnym byłoby nazwać „przedsorbcyjną teorią katalizy". Według tej teorii ani molekularna, fizyczna (Van der Waals'a) adsorbcja, ani zakończona chemiczna — aktywowana sorbcja nie mogą być uważane za stadia procesu katalitycznego.

Dla katalizy istotną jest niedokonana, aktywowana sorbcja, przy której powstają wysokoaktywne formy, bezpośrednio uczestniczące w dalszych przemianach. Zakończona aktywowana sorbcja wyprowadza cząsteczki z procesu i nierzadko zatruwa katalizator.

Przedsorbcyjny mechanizm prowadzi do nowych kinetycznych równań, które w szeregu wypadków dobrze zgadzają się z doświadczeniem.

Metody badań katalizatorów.

W rozwoju badań w dziedzinie teorii katalizy dużą rolę odegrał szereg nowych fizykochemicznych metod, które pozwoliły wyjaśnić zagadnienia istotne dla zrozumienia mechanizmu katalizy. Szeroko stosowane były precyzyjne pomiary adsorbcji.

Tu należy również elektrochemiczna precyzyjna metoda badania struktury powierzchni metali (F r u m k i n i współpr.).

T e r e n i n stosował metody optyczne dla badania zmian, zachodzących w cząsteczce przy adsorbcji jej na powierzchni katalizatora.

Metodę badania przewodnictwa elektrycznego katalizatora przy reakcji na cienkich warstewkach metalicznych stosował F r o s t, D o b y c z y n, D a n k o w. Do badania zjawisk promotorowania stosowano, jako znaczone atomy, pierwiastki promieniotwórcze. (B r e ż n i o w a i R o g i ń s k i).

B. ciekawe rezultaty dało zastosowanie analizy przy pomocy promieni Roentgena dla ustalenia związku między dyspersją katalizatora i jego aktywnością, wzgl. celem wyjaśnienia zmiany składu fazowego przy reakcji, przy zatruciu katalizatora Ni tlenkiem węgla (Rogiński).

W ostatnich czasach do wyjaśnienia szeregu zagadnień teorii katalizy znajdują zastosowanie metody mikroskopii elektronowej, pomiarów magnetyzmu i inne.

Szereg wnikliwych badań nad topochemią i topochemiczną kinetyką (Rogiński, Erofeew, Todes i inni) pozwolił wyjaśnić istotne czynniki, wpływające na proces formowania aktywnej powierzchni katalitycznej.

Na zakończenie należy zaznaczyć, że w referacie p.t. — „O teorii katalizy", wygłoszo-

---

[18]) A. M. Rubinsztejn, Izw. ANZSSR, 815, 1938; Żurn. Fiz Chim 14 1208, 1940.

[19]) Statystyczną teorię katalitycznej aktywności i zatrucia katalizatorów opracowywał R o g i ń s k i.

[20]) J. B. Zeldowicz, Żurn. Fiz. Chim. 6, 234, 1935.

nym w Moskwie na Ogólno-Związkowej Konferencji, w sprawie katalizy (15—20 maja, 1947 r.). Bałandin usiłował[21]) ustalić łączność teorii multypletów z teorią związków pośrednich, teorią adsorbcji aktywowanej i teorią Polanyi'ego.

Podkreślił przy tym niektóre rysy podobieństwa zespołów Kobozewa z multypletami, ponieważ i jedne i drugie zawierają kilka atomów katalizatora.

Szczególne znaczenie wg. niego posiada łączność między teorią multypletów i kwantowo-mechaniczną teorią stanu przejściowego. Obie te teorie przyjmują istnienie przejściowego stanu (multypletu względnie aktywowanego kompleksu), modele którego często się zgadzają.

Możliwość rezonansu w kompleksie multypletu między wartościowo - chemicznymi i jonowymi formami ustanawia połączenie teorii multypletów z jonowymi hypotezami w katalizie niejednorodnej.

W referacie swym Bałandin wskazywał na **możliwość połączenia podstawowych teoryj w jedną teorię katalizy niejednorodnej, w której każda z nich znalazłaby odpowiednie dla siebie miejsce.**

[21]) patrz. Uspiechy Chim. XVI, 4, 499 — 506 (1947).

S u m m a r y:

Description of some new and interesting theories of catalysis, namely:

1) Bałandin's theory of multiplets,

2) Kobozew's theory of assemblies,

3) Theory of oversaturation and preparation of catalysts given by Rogiński,

4) Theory of micropromotoring, including also investigations concerning relation of absorption to catalysis.

Kleje syntetyczne

Dr I. Bursztyn

Od niepamiętnych czasów używali ludzie klejów w najróżnorodniejszych postaciach. Eskimos buduje swój dom, sklejając śnieg wodą, która, zamarzając, stanowi w warunkach arktycznych doskonały klej. Chiński chłop, używający gliny do budowy swojego domku, czy amerykański architekt, posługujący się betonem najnowszej formuły, używają klejów, choć różnica w ich technice — to tysiąclecia.

Artykuł niniejszy będzie się zajmował klejami w węższym zakresie, przede wszystkim używanymi w przemyśle drzewnym, papierniczym, i w drobniejszych zastosowaniach.

Gdy się mówi o kleju, ma się jednocześnie na myśli zlepianie czegoś określonego. Nikomu nie przyjdzie na myśl łączyć szkło klejem stolarskim, albo sklejać metale klejem od znaczków pocztowych. Charakterystyczną cechą poszczególnych klejów jest ograniczony zasięg stosowalności i, jak dotychczas nie ma kamienia filozoficznego, tak nie ma ogólnego kleju, który by się dawał zastosować do łączenia dowolnych przedmiotów. Nie ma też kleju, który by się nadawał do większości przedmiotów codziennego użytku.

Ogólnie biorąc, istnieją dwie podstawowe kategorie przedmiotów: organofile, albo hydrofoby i hydrofile, czyli organofoby. Materiały trudno zwilżające się wodą, a łatwo cieczami organicznymi, nazywamy hydrofobami, a materiały łatwo zwilżalne wodą — hydrofilami. Proste doświadczenie wyjaśni o co nam chodzi: napełnijmy 1/4 naczynia szklanego wodą i na wodę nalejmy taką samą objętość benzyny, wstawmy do naczynia sztabkę metalową lub bakelitową i drugą drewnianą. Woda zwilży tylko drzewo, benzyna natomiast zwilży metal, a nie zwilży drzewa. Drzewo jest więc hydrofilem, a metal hydrofobem.

Tak przeprowadzona z grubsza klasyfikacja materiałów i tworzyw, z którymi mamy do czynienia w naszym codziennym życiu, będzie nam pomocna w sformułowaniu określeń typów czy rodzajów klejów, które będą się nadawać do pewnych materiałów, do innych zaś nie. Tak jak materiały sklejane, kleje mogą być hydrofilowe i hydrofobowe. Łatwo jest zgadnąć, że guma, bitumina, lub smoła, rozpuszczone w toluenie, nie będą dobrze znosić się z wodą, natomiast krochmal czy klej zwierzęcy wprost potrzebuje wody jako rozcieńczalnika. Z tego wynika, że drzewo, które jest hydrofilem, będzie wymagało hydrofilowego kleju, natomiast metal czy bakelit potrzebuje klejów hydrofobowych, jak gumy, paku, żywic itp.

wymagających rozpuszczalników organicznych.

Takie zróżniczkowanie jest słuszne tylko w pewnych granicach i bynamniej nie chcemy na ten temat budować jakichś teorii, ale nasze rozumowanie pokrywa się w większości wypadków z praktyką i dlatego najlepiej jest mówić o klejach pod kątem widzenia ich możliwości sklejających. W większości wypadków twierdzenie, że zachowanie się materiałów i klejów w stosunku do wody jest kryterium ich wzajemnej stosowalności, wydaje się całkowicie słuszne. Codzienna praktyka wskazuje, że zdolność zwilżania materiałów, sklejanych pewnym klejem, jest podstawowym warunkiem klejenia. Papier, który doskonale klei się dekstryną czy krochmalem, nie da się nimi skleić, jeżeli jest woskowany. Dodanie do dekstryny rozpuszczalników, zwilżających wosk, sprawia, że własność sklejania powraca.

To podstawowe kryterium zachowania w stosunku do wody klejów i przedmiotów do klejenia może do pewnego stopnia ulegać odchyleniom, jak to podałem na przykładzie woskowanego papieru. Wprowadzając hydrofile do hydrofobów, czy na odwrót, można zawsze uzyskać w pewnej mierze zwilżanie powierzchni sklejanej. Na przykład, używając odpowiedniej ilości wyższych sulfonowanych alkoholi, można tak dalece obniżyć napięcie powierzchniowe wody, że zwilża ona takie ciała, których normalnie nie jest w stanie zamoczyć. Nie zmienia to jednak zasadniczego założenia o stosunku do wody, jako kryterium stosowalności.

Nie należy sprawy zwilżania identyfikować z adhezją. Znamy kleje, które zwilżają pewne ciała, jednak po wysuszeniu odpadają, ponieważ nie mają wcale adhezji. Istnieje tutaj rodzaj twierdzenia nieodwracalnego, mianowicie każdy klej, posiadający adhezję do jakiejś powierzchni na pewno ją zwilży, ale nie zawsze kleje, zwilżające powierzchnię, posiadają odpowiednią adhezję.

Adhezja do metali jest podstawowym zagadnieniem produkcji farb i lakierów, adhezja najszerzej pojęta jest głównym zagadnieniem klejów. Prof. J. W. Mc Bain i D. G. Hopkins[1]) przeprowadzili ciekawe badania nad adhezją do metali. Szereg metali polerowano i sklejano błoną szelaku. Następnie mierzono siłę, potrzebną do rozerwania sklejonych powierzchni. Wyniki podaje poniższa tabelka:

Metal	Wytrzymałość w funtach na cal kwadr.
Nikiel	3500
Miedź	3300
Żelazo	3000
Glin	2800
Cyna	1100
Ołów	600

1) J. Phys. Chem. 29. 197.

Cyfry podane wyżej potwierdzają naszą tezę, że stosunek do wody jest kryterium używalności klejów. Mimo, że mamy tutaj do czynienia z metalami, które są ciałami hydrofobowymi, widzimy jednak znaczną różnicę w wielkości siły, potrzebnej do rozerwania powierzchni. Zjawisko to polega na tem, że (obok zwilżania) drugim warunkiem stosowalności klejów jest ich adhezja do powierzchni klejonych materiałów. W tym wypadku, kiedy metale zostały starannie wypolerowane, trudno jest mówić o mechanicznej adhezji, jak w zastosowaniu do drzewa. Tu odgrywa rolę adhezja tak zwana specyficzna.

Dalszym wymogiem jest odpowiednia grubość błony kleju, nałożonego na poszczególną powierzchnię. Fakt, że przy każdym kleju siła nacisku jest decydująca dla wyniku klejenia, pozwala myśleć, że im cieńsza jest błona kleju pomiędzy powierzchniami, tym większej trzeba siły dla rozdzielenia od siebie tych powierzchni. Teoretyczne uzasadnienie tego zjawiska zostało podane przez J. Stefana[1]), Osborne Reynolds'a[2]), N. A. de Bruyne'a[3]) etc.

Dalej ważnym jest, ażeby klej posiadał określony punkt płynności oraz wysoką lepkość. Wysoka lepkość nie idzie, rzecz jasna, równolegle z koniecznością wytworzenia cienkiej błony i dlatego należałoby jeszcze dodać, że idealny klej powinien mieć własności

1) Sitzb. Akad. Wiss. Wien. (mathem. — natur. kl.) 1874, LXIX, 713—715.

2) O. Reynolds Phil. Tvans. (1886) 177, 157—234.

3) N. A. de Bruyne, Technical Notes, December 1944.

tyksotropowe[4]). Trudności połączone z jednoczesnym wymaganiem dużej lepkości oraz tworzenia cienkiej błony są często w praktyce obchodzone drogą ogrzewania kleju przed zastosowaniem, co powoduje znaczne zmniejszenie lepkości i umożliwia w tym momencie nałożenie cienkiej warstwy. Reasumując to wszystko, wyliczymy jeszcze raz właściwości dobrego kleju; będą to: własność zwilżania, dobra adhezja, łatwość tworzenia cienkiej błony, wyraźny punkt płynności, wysoka lepkość, tyksotropia. Te właściwości są podstawowymi, ale bynajmniej nie dostatecznymi kryteriami. Wszystkie 6 wyliczonych właściwości posiada np. miód, ale nikomu nie przyjdzie do głowy produkować sklejki przy pomocy miodu. Dochodzą jeszcze dalsze praktyczne właściwości, jak np. wytrzymałość samego kleju. Tu należy uwzględnić powierzchnie i materiały, do których kleje mają być używane. Tak np. woda w formie zamarzniętej, jeżeli skleja drzewo, posiada siłę sklejającą 1000 funtów na cal kwadratowy, podczas gdy w odniesieniu do mosiądzu zaledwie 125 funtów. Ważna jest jeszcze odporność kleju na wodę lub działanie bakterii i wreszcie czynnik ekonomiczny, tj. cena danego kleju i jego możliwości produkcyjne. Kryterium wytrzymałościowym jest zwykle materiał sklejany. Zasadniczą regułą przy używaniu klejów do większości materiałów jest wymaganie, aby klej był bardziej wytrzymały na rozerwanie, niż materiał sklejany. Przykładem tego rodzaju sklejania będzie połączenie kartonu przy pomocy szkła wodnego. Jeżeli drzewo jest sklejane przy pomocy kleju zwierzęcego, to w warunkach pomiarowych wytrzymałość kleju musi przewyższać wytrzymałość drzewa; osiąga się wtedy bardzo dobre rezultaty. Dalszą ważną właściwością klejów jest ich zdolność do wypełniania szpar. Każdy klej, używany jako roztwór wodny, musi ulec wysuszeniu dla uzyskania odpowiedniej wytrzymałości. W czasie procesu suszenia błona kurczy się i często kruszy, jeżeli jej grubość przekracza pewną wielkość. Ażeby temu zapobiedz, używa się najchętniej kleju o znacznej zawartości ciał stałych dla uniknięcia zbyt wielkiego skurczenia po odparowaniu wody. Wypełnianie szpar jest to własność nie kurczenia się kleju nawet w postaci grubszych błon i najczęściej właściwość ta jest osiągana wówczas, kiedy klej zawiera znaczną ilość ciał stałych w stosunku do wody. Niektóre kleje, jak np. zwierzęce, mają znaczną stosunkowo sprężystość i nie kruszą się tak szybko, jak np. krochmal, przy jednakowej zawartości ciał stałych. Często do klejów syntetycznych dodaje się tzw. wypełniaczy, których głównym zadaniem jest umożliwienie używania klejów tam, gdzie wypełnianie szpar jest nieodzownym wymogiem. Używanie plastyfikatorów przyczynia się również do polepszenia tej ostatniej własności.

Wodoodporność klejów jest ostatnią z bardzo cenionych właściwości. Dawniej, kiedy wodoodporność odgrywała pewną rolę przy produkcji łodzi, używano naturalnych smół i bituminy. W wypadku ograniczonej wodoodporności używano kazeiny, albo traktowano formaliną kleje zwierzęce. Obecnie mamy cały szeroki wachlarz klejów syntetycznych o różnych wodoodpornościach. Kwestia odporności na bakterie była zwykle rozstrzygana dodaniem pewnej ilości fenolu lub formaliny do klejów roślinnych, a chlorowanych fenoli — do klejów pochodzenia zwierzęcego. Obecnie, wobec używania klejów syntetycznych wszędzie tam, gdzie grozi atakowanie przez bakterie, kwestia uodporniania klejów naturalnych stała się mniej paląca.

Ceny klejów odznaczają się wielką rozpiętością. I tak np. jedna tona szkła wodnego kosztuje w Anglii 12 Ł, a tona kleju „Redux" do łączenia metali — około 1000 Ł. Ceny klejów naturalnych są w wysokim stopniu uzależnione od cen innych artykułów pochodzenia roślinnego i zwierzęcego i dlatego obecnie ceny tych klejów są wysokie. Wystarczy nadmienić, że przed wojną tona kazeiny argentyńskiej kosztowała około 150 dolarów, podczas gdy dzisiaj kosztuje około 600 dol. Należy więc pamiętać o tem, że koszty kleju powinny być przystosowane do ceny materiałów sklejanych i dlatego nie jest przypadkiem, że najchętniej widzianym klejem w branży papierniczej jest szkło wodne a w innych, wytwarzających droższe produkty, nitroceluloza lub guma itp. — kleje, bez porównania droższe.

[4]) Tyksotropią nazywamy właściwość ciał o dużej lepkości, polegającą na wykazywaniu mniejszej lepkości przy rozdrabnianiu.

Przechodzimy teraz do bardzo ogólnikowego przeglądu poszczególnych rodzajów klejów i ich zastosowania.

Największą naturalną grupą klejów są kleje roślinne: mąka, skrobia lub krochmal i produkty z nich otrzymywane, jak dekstryna, aż do mieszaniny dekstryny i cukrów. Przemysł papierniczy i tekstylny są głównymi odbiorcami tej kategorii klejów. Pewne ilości skrobi są używane przez przemysł farmaceutyczny do wyrobu pastylek.

Obecnie duże ilości skrobi są używane jako wypełniacze dla żywic syntetycznych. Często też przy wyrobie sklejek używa się mieszaniny skrobi i klejów mocznikowych, lub melaminowych. Największą zaletą skrobi w takich mieszankach jest to, że przy niskich temperaturach-mieszaniny skrobi i żywic mają stosunkowo niewielką lepkość, natomiast w gorącej prasie skrobia pęcznieje, nie pozwalając żywicom przenikać do sklejek i uzyskując w ten sposób dobrą równomierną błonę. Skrobia w kombinacji z żywicami syntetycznymi traci po stwardnieniu żywic zdolność ponownego pęcznienia, przez co robi się wodoodporna. W stanie gotowanym wszystkie rodzaje skrobi mają bardzo wysoką lepkość, co utrudnia ich używanie jako klejów, gdyż niemożna dawać do kleju więcej jak 5 do 10% skrobi. Przy wyższych ilościach gotowanej skrobi lepkość jest zbyt wielka i substancja przybiera konsystencję ciastowatą. Z tego powodu najczęściej modyfikuje się skrobię, tj. zmniejsza się jej ciężar molekularny tak dalece, żeby to umożliwiło stosowanie wyższych stężeń.

Obniżenie ciężaru molekularnego zależy od tego, jaka ilość skrobi czy dekstryny ma być użyta na określoną ilość wody. Do mierzenia lepkości gorących past skrobiowych używa się wiskozimetru Scotta, Seybolta lub Dudleya. Dla mierzenia lepkości zimnych past używa się wiskozimerów Stormera, Mc Michael'a lub Hoeppler'a. Często, szczególnie w przemyśle papierniczym, miesza się skrobię ze szkłem wodnym dla otrzymania szybkodziałającego kleju. Najczęściej tam, gdzie potrzebny jest klej o wielkiej szybkości działania (np. przy szybkich maszynach torebkarskich), używa się dekstryny, w której dopuszczalna ilość ciał stałych sięga 70%, przez co uzyskuje się nie tylko szybkodziałający klej, ale też klej zbytnio nie kurczący się po utracie wody. Moc klejów roślinnych przewyższa najczęściej moc papieru czy kartonu, a jego wodoodporność jest mniej więcej ta sama. Dla drzewa używało się klejów pochodzenia zwierzęcego. Te, w przeciwieństwie do roślinnych, tracą na lepkości przy podwyższonej temperaturze, dlatego używa się ich normalnie na gorąco, a po sklejeniu i ochłodzeniu klej twardnieje, tracąc wodę, która przechodzi do drzewa. Kleje pochodzenia zwierzęcego są bardziej elastyczne, niż kleje roślinne i lepiej też od nich nadają się do wypełniania szpar. Mają też lepsze i szybsze działanie adhezyjne w stosunku do wszystkich hydrofilowych materiałów oraz są jednym z niewielu materiałów, które (choć w bardzo ograniczonym stopniu) wykazują adhezję do szkła.

Do kategorii klejów pochodzenia zwierzęcego należy zaliczyć kazeinę. Kazeina, otrzymywana z mleka, rozpuszcza się w zalkalizowanej wodzie. W przemyśle klejowym kazeina znalazła zastosowanie około 30 lat temu. Do tej samej kategorii należy też albumina z krwi, która w tym samym czasie co kazeina zaczęła być stosowana w przemyśle klejowym. Zupełnie inną kategorią kleju jest szkło wodne. Jest to jedyny uniwersalny klej używany na wielką skalę. Używany jest do produkcji korrugowanego kartonu.

Ciekawą grupą klejów są kleje termoplastyczne, jak: guma, nitroceluloza, octan celulozy, szelak, kalafonia itd. Używa się ich albo w roztworze organicznego rozpuszczalnika, albo też w formie upłynnionej przez działanie podwyższonej temperatury. Użycie tych klejów ma miejsce tam, gdzie nie wskazane jest suszenie, względnie stosowanie roztworów wodnych. Dalszą grupę tworzą tzw. kity, produkowane głównie na podstawie oleju lnianego.

Słabą stroną wspomnianych klejów jest ich mała odporność na działanie wody. Dopiero ostatnie dwa dziesięciolecia dokonały przełomu w produkcji i używalności przez wprowadzenie klejów produkowanych na podstawie żywic syntetycznych. Pierwszym takim klejem był bakelit, produkt reakcji formaliny z fenolem. Ten klej w obecności katalizatora, lub przy podwyższonej temperaturze jest nie tylko odporny na działanie wody, ale także na działanie pary wodnej i wody w temperaturze wrzenia. Używanie klejów bakelitowych znalazło zastosowanie

przy produkcji materiałów uwarstwionych z drzewa, używanego w lotnictwie. Inne zastosowanie doprowadziło do wynalezienia tzw. „Tego — filmu", to jest lekkiego papieru impregnowanego bakelitem, służącego jako materiał sklejający w przemyśle drzewnym. Dalszym etapem jest rozwój klejów melaminowych, rezorcynowych, mocznikowych itp. Każdy z tych klejów ma swoją dziedzinę zastosowania. Największą rewelacją w używaniu kleju było jednak wypracowanie recept na kleje do łączenia metali podczas ostatniej wojny. Przodują w tej dziedzinie Anglia i Szwajcaria. W Anglii opracowano klej „Redux", a w Szwajcarii „Araldit". Jeden i drugi typu mieszanego z przewagą ciepło reaktywnego. Pozwoliło to na szerokie zastosowanie procesu sklejania w budowie samolotów. Największą rewelacją dla autora był niewielki artykuł inż. D. Dworeckiego w „Przemyśle Chemicznym z 1946 r. W artykule tym inż. Dworecki mówi o kleju zwanym „karbinolem" opracowanym przez prof. Nazarowa. Klej ten jest wytrzymalszy na rozerwanie niż „Redux" i „Araldit" i, co ciekawe, klei również na zimno, czego tamte nie robią. Niemcy w czasie tej wojny pracowali nad klejami opartymi na dwuizocjanianach i klej ich, „Polistal", miał rzekomo sklejać na zimno metal z metalem i metal ze szkłem. Próbki, przywiezione z Niemiec, zbadane przez autora wykazały, że obciążenie, jakie wytrzymuje „Polistal" jest bez porównania niższe, niż wytrzymałość kleju „Redux", „Aralbit" czy nawet amerykańskie „Cycleweld". Gdyby karbinole były wyrabiane na skalę fabryczną w ZSRR, były by najlepszymi z dotychczas znanych klejów.

BIBLIOGRAFIA:

1) Mieksh: Taschenbuch der Kitte und Klebstoffe
2) H. C. Standage: Cements, Pastes etc.
3) C. Breuer: Kitte u. Klebstoffe.
4) F. Brande: Adhesives.
5) R. Dudley: Industrial Cold Adhesives.

S u m m a r y:

Kinds and properties of several glues applied in industry.

Rozwój przemysłu nieorganicznego

Inż. E. Berger

W ostatnich latach 19-go stulecia utrwaliło się mniemanie, że przemysł nieorganiczny osiągnął s z c z y t o w y p u n k t s w e g o r o z w o j u i że dalszym jego zadaniem będzie li tylko stopniowe ulepszanie stosowanych wówczas metod.

Po tej linii rzeczywiście poszedł rozwój metody komorowej wytwarzania kwasu siarkowego. Na przełomie jednak stuleci nowe osiągnięcia miały wzbogacić przemysł nieorganiczny.

Zaniepokojony przewidywaniami szybkiego wyczerpania się złóż saletry chilijskiej, najważniejszego wówczas nawozu azotowego, znany fizyk angielski, Wiliam Crookes, wydał w r. 1898 broszurę, w której zaalarmował świat widmem głodu, zagrażającego narodom, spożywającym zboża chlebowe. Obawy te, jak się okazało później, były przedwczesne, stały się jednak bodźcem, który przyśpieszył prace nad wykorzystaniem azotu z powietrza do celów technicznych drogą wiązania tegoż z innymi pierwiastkami. Opracowano kilka metod. W wyniku powstał nowy dział przemysłu nieorganicznego, — p r z e m y s ł s z t u c z n y c h n a w o z ó w a z o t o w y c h.

Pierwsza metoda wiązania azotu polegała na łączeniu azotu z tlenem (powietrza) w temperaturze łuku elektrycznego:

Została ona technicznie rozwiązana w roku 1905 przez Norwegów — profesora Birkelanda i inżyniera Eydego. Oparte na tej samej zasadzie metody, noszące nazwę ł u k o w y c h, zostały w następstwie opracowane i w innych krajach (Schoenherr, Mościcki, Pauling, Siebert). Otrzymywany metodą łukową t l e n e k a z o t u, przerabiano poprzez dwutlenek azotu na słaby kwas azotowy i dalej na saletry. W Norwegii, np. produkowano tym sposobem s a l e t r ę

wapniową („Norge") — ceniony nawóz azotowy.

Mała wydajność metody łukowej (2—3% tlenku azotu w mieszaninie powietrznej) i związany z tym znaczny rozchód energii elektrycznej na 1 kg związanego azotu sprawiły, że metoda ta nie doznała większego rozwoju w innych krajach i ostatecznie została zaniechana nawet i w Norwegii.

Drugą metodą wiązania azotu była metoda cyjanoamidowa (Frank i Caro, Polzeniusz).

Materiałami wyjściowymi dla niej są karbid i czysty azot. Ten ostatni łączy się z karbidem w określonych warunkach. Powstaje cyjanoamid wapniowy, sztuczny nawóz azotowy, znany u nas pod nazwą azotniaku. Produkcja jego odbywała się przed wojną w sposób nieciągły lub półciągły. W ostatnich czasach w Niemczech opracowano metodę ciągłą, dostarczającą bezpośrednio produkt w postaci ziarnistej.

Wreszcie trzecią metodą wiązania azotu była synteza amoniaku z pierwiastków. W skali laboratoryjnej synteza została uskuteczniona w r. 1907 przez profesora Habera, drogą zastosowania stosunkowo znacznej temperatury (500—600°), znacznego ciśnienia (200 at) oraz sprawnych kontaktów. Na możliwość realizacji tej syntezy w skali technicznej zapatrywano się na ogół sceptycznie. Nie zważając na to, zadania tego podjęła się Badeńska Fabryka Sody i Aniliny. Pracownicy tej firmy, głównie inżynier Bosch i dr Mittasch, zdołali pokonać wszystkie trudności, związane z przemysłowym urzeczywistnieniem metody Habera. A trudności te były niemałe. Należało przede wszystkim rozwiązać sprawę otrzymywania tanich materiałów wyjściowych, — wodoru i azotu. Dalej trzeba było opracować zupełnie nowy typ aparatury: piece kontaktowe, wytrzymałe na działanie wysokich temperatur i ciśnień.

Piece te budowano ze specjalnych gatunków stali. W trakcie prób wystąpiła nowa trudność: stale o dobrych własnościach mechanicznych nie były odporne na niszczące działanie wodoru w wysokiej temperaturze. Zmusiło to do wprowadzenia pewnych zmian konstrukcyjnych w omawianych aparatach.

Stosowane w laboratorium drogie katalizatory — osm i uran, musiały być w przemyśle zastąpione przez tańsze. Trwałym i sprawnym katalizatorem okazało się aktywowane żelazo. Wreszcie, po pięciu latach usilnej pracy, uruchomiono w r. 1913 w Ludwigshafen, pierwszą fabrykę syntetycznego amoniaku o zdolności produkcyjnej 30 ton na dobę.

Tą drogą została zapoczątkowana nowa metoda przemysłowego wytwarzania związków chemicznych, oparta na katalizie, przeprowadzanej pod wysokim ciśnieniem i w wysokiej temperaturze.

Wybudowane podczas wojny 1914—1918 r. wytwórnie w Oppau i Leunie pod Merseburgiem, obliczone na łączną produkcję ok. 1000 ton amoniaku dziennie, uniezależniły Niemcy od dostaw zagranicznych w dziedzinie związków azotowych.

W czasie trwania wojny i po niej—również w innych krajach opracowane zostały oparte na tych samych zasadach metody syntezy amoniaku. Od metody Habera—Boscha różniły się głównie zastosowaniem wyższych ciśnień i odmienną konstrukcją aparatów kontaktowych. Najwyższe ciśnienie zastosował Claude (ok. 1000 at.); aparat Casale'a pracuje pod ciśnieniem 700 at; inne metody (Fausera, Nitrogen, Engineering Corporation) stosują ciśnienie od 200 do 300 at.

Metoda katalizy pod wysokim ciśnieniem znalazła w następstwie zastowanie do wielu innych syntez, przeważnie w dziedzinie przemysłu organicznego.

Sama synteza amoniaku uzyskałaby prawdopodobnie mniej doniosłe znaczenie, gdyby nie uzupełnienie jej metodą utleniania amoniaku tlenem powietrza wobec kontaktu platynowego (Ostwald, Frank i Caro).

Otrzymywany tą drogą słaby kwas azotowy znajduje bezpośrednie zastosowanie w przemyśle nawozów azotowych.

Wymienione wyżej metody wiązania azotu spowodowały olbrzymi rozwój tego przemysłu, jak to widać z tablicy 1.

Tablica I.

Światowa produkcja związków azotowych
(w tysiącach ton czystego azotu)

	1929/30	1933/34	1934/35	1935/36	1936/37	1937/38
Syntetyczne związki amonowe	869	1069	1140	1354	1539	1696
Azotniak	264	195	232	269	291	305
Saletra wapniowa	131	107	153	156	179	195
Produkty uboczne (siarczan amonu)	476	355	366	422	482	460
Saletra chilijska	464	84	179	192	206	224
Ogólna produkcja	2204	1810	2070	2393	2697	2880

Zaznaczyć należy, że zdolność produkcyjna fabryk związków azotowych była znacznie większa, wynosząc w r. 1937 ponad 3.850.000 ton czystego azotu. Z tego na Niemcy przypadało 1.365.850 t, na Stany Zjednoczone — 295.510 t, na Wielką Brytanię — 232.870 t, na Polskę — 88.930 t.

Światowe spożycie związków azotowych podane jest w tabl. II.

Tablica II.

Światowe spożycie związków azotowych
(w tysiącach ton czystego azotu)

	1929/30	1935/36	1936/37	1937/38
Do celów nawozowych	1794	2114	2379	2516
Do celów przemysłowych	157	327	351	356
Razem:	1951	2441	2730	2872

Po drugiej wojnie światowej, w związku ze zniszczeniem dużej ilości fabryk nawozowych oraz wyjałowieniem gleby, niedostatecznie nawożonej w czasie wojny, powstał dotkliwy brak nawozów sztucznych.

Według źródeł angielskich z r. 1946 zbyt ich w roku nawozowym 1945/46, przybliżona produkcja i zapotrzebowanie w r. 1946/47 (wszystko w milionach ton azotu, kwasu fosforowego (P_2O_5) i tlenku potasowego (K_2O)) przedstawia się jak następuje:

Tabela III.

	Zbyt w r. 1945/46	Przewidziane w r. 1946/47	
		Produkcja	Zapotrzebowanie
Azot	1,6	2,4	3,3
Kwas fosforowy	3,1	4,1	5,5
Tlenek potasowy	2,1	3,2	3,3

Otrzymywany drogą utleniania amoniaku słaby kwas azotowy nie nadawał się do celów przemysłowych i musiał być stężany, np. za pomocą mocnego kwasu siarkowego.

Dopiero w ostatnich latach przed drugą wojną światową opracowane zostały metody bezpośredniego otrzymywania stężonego kwasu azotowego. W nowych metodach, znanych pod nazwą „Hoko“ (Hochkonzentrationsverfahren), amoniak utleniany jest nie tlenem powietrza, a wysokoprocentowym tlenem, wytwarzanym po niskiej cenie metodą Lindego — Fränkla.

Na ogół w okresie 1914—1939 nie zaszły większe zmiany w strukturze przemysłu nieorganicznego.

Uwagę jedynie zwraca dążenie do ograniczenia zastosowania kwasu siarkowego. Powodem tego był dotkliwy brak tego kwasu podczas 1-ej wojny światowej, specjalnie w krajach, nie rozporządzających dostatecznymi zasobami siarki rodzimej, lub pirytów. Częściowo zapobiec wspomnianemu brakowi można było bądź drogą zmniejszenia zużycia kwasu, np. przez zastąpienie niektórych metod produkcji nowymi, bądź też drogą zastosowania nowych surowców do wyrobu samego kwasu. Usiłowania poszły w obydwu kierunkach.

Została m. in., opracowana metoda wytwarzania siarczanu amonowego z gipsu, amoniaku i dwutlenku węgla. Starano się zastąpić, w miarę możności, kwas siarkowy kwaśnymi siarczanami. Zajęto się również sprawą zastąpienia superfosfatu nawozami fosforowymi zasadowymi lub obojętnymi. Fosfór, otrzymywany metodą elektrotermiczną, przerabiano w Niemczech na nawozy mieszane, tj. zawierające azot, fosfór, i potas. Przed wojną zużywano do tego około 12000 t rocznie. Wspomnieć należy o wytwarzaniu w Mościcach dwufosfatu (ekstrafosu), jako produktu ubocznego przy fabrykacji saletry wapniowej. Dążąc do uzyskania związków fosforowych, podobnych do tych, które wchodzą w skład żużli Thomasa, opracowano metodę wytwarzania fosforanów zasadowych tzw. termofosfatów, drogą stapiania fosforytów z alkaliami, np. sodą.

Termofosfaty zawierają kwas fosforowy, przyswajalny przez rośliny.

Dzięki powyższym usiłowaniom udało się zaoszczędzić niezbyt jednak znaczne ilości kwasu siarkowego.

Przeprowadzone w ciągu ostatnich lat w Stanach Zjednoczonych Am. Półn. badania nad mielonymi fosforytami naturalnymi wykazały, że głównym powodem ich nieprzydatności (względnie małej przydatności) do celów, nawozowych i pokarmowych jest ich budowa apatytowa, tj. zawartość fluorku wapniowego.

Zajęto się wtedy opracowaniem metod usuwania fluorku z fosforytów. Najlepsze wyniki dała metoda stapiania fosforytów z krzemionką. Pozbawione fluoru fosforyty zawierają kwas fosforowy pod postacią, która może być wykorzystana przez rośliny. Celem otrzymania dobrego nawozu fosforowego, wystarcza obniżenie zawartości fluoru w fosforytach do 0,3—0,4%.

Wspomnianą metodą pracuje się w Stanach Zjednoczonych od r. 1945. O ile okaże się ona przydatną także dla apatytów i fosforytów innego pochodzenia, np. rosyjskich i afrykańskich, będzie to równoznaczne z przewrotem w dziedzinie nawozów fosforowych, tymbardziej, że nowa metoda przeróbki fosforytów jest tańsza od superfosfatowej. Przejście na nową metodę spowoduje zarazem znaczne ograniczenie produkcji kwasu siarkowego komorowego, którego, jak wiemy, najpoważniejszym odbiorcą jest przemysł superfosfatowy.

Nowa metoda przeróbki fosforytów stworzy, być może, nowe widoki dla krajowych fosforytów rachowskich, umożliwiając bardziej racjonalne ich wykorzystanie. Wobec zawartości znacznych ilości krzemionki, fosforyty te mogą być stapiane bez dodatków, co jest pożądane ze względu na ich niskoprocentowość.

W wyniku dążeń do zastosowania innych, niż powszechnie stosowane, surowców do wytwarzania kwasu siarkowego, zwrócono specjalną uwagę na tak rozpowszechniony surowiec, jakim jest siarczan wapniowy (gips, anhydryt).

Spośród metod, mających na celu odpowiednie wykorzystanie tego surowca, do dodatnich wyników doprowadziła, jak dotychczas, jedynie metoda opracowana przez firmę Bayera w Leverkusen.

Jest ona oparta na zastosowaniu gipsu, zamiast kamienia wapiennego do wyrobu cementu. Jako produkt uboczny otrzymywany jest bezwodnik kwasu siarkowego.

Inne usiłowania zmierzały do wykorzystania siarki, zawartej w węglu kamiennym, ściśle mówiąc siarkoworu zgazów, powstających przy zgazowaniu lub odgazowaniu węgla. Sprawie odsiarczania gazów (wodnego, koksowniczego i świetlnego) musiano poświęcić bardzo dużo czasu, zanim zdołano ją rozwiązać w sposób umożliwiający odzyskanie siarkowodoru, zawartego w tych gazach. Siarkowodór ten przerabiany jest na wysokoprocentowy kwas siarkowy metodą mokrej katalizy, opracowaną przez Siecke'go.

Na zapytanie, jakie są widoki przyszłego rozwoju różnych działów przemysłu chemicznego nieorganicznego, lub też możliwości powstania nowych jego działów, trudno jest obecnie dać odpowiedź.

Jest to w pewnej mierze spowodowane brakiem danych statystycznych za okres 1939—1947, na podstawie których możnaby sobie wyrobić pojęcie o dynamice rozwoju poszczególnych działów przemysłu nieorganicznego (niezwiązanych z przemysłem wojennym). Poza tym brak jest wiadomości o metodach przypuszczalnie opracowanych w tym okresie, jednak jeszcze nie ujawnionych.

Nie można również wyprowadzić żadnych wniosków z przebiegu rozwoju przemysłu nieorganicznego w ubiegłym stuleciu. Wówczas do rozwoju i zapoczątkowania poszczególnych jego działów przyczyniły się w dużym stopniu przemysły barwników syntetycznych, materiałów wybuchowych itp.

Nowe przemysły organiczne bieżącego stulecia,—m a s p l a s t y c z n y c h i b i o c h e m i c z n y, nie wywarły tego rodzaju wpływu.

Nie pozostaje więc na razie nic innego, jak poprzestać na pewnych, mniej lub bardziej uzasadnionych przypuszczeniach. Rozwój całego przemysłu chemicznego, a więc i nieorganicznego jest w coraz większym stopniu związany ze sprawą odpowiedniej aparatury.

Powszechnie znane są przypadki, kiedy wprowadzenie nowej aparatury wywołało duży przewrót w przed tym stosowanych metodach.

Wystarczy wskazać na wprowadzenie obrotowych filtrów próżniowych o pracy ciągłej, zastosowanie nowoczesnych metod odpylania gazów (cyklony, metoda Cotrella). Coraz bardziej konieczną staje się jak najściślejsza współpraca chemików, zatrudnionych w laboratoriach badawczych, z konstruktorami aparatury chemicznej. Jedynie dzięki tego rodzaju skoordynowanym wysiłkom synteza amoniaku została urzeczywistniona w skali technicznej w tak krótkim stosunkowo czasie (1908—1913). Niewątpliwie i w przyszłości taka współpraca odbije się korzystnie na rozwoju przemysłu chemicznego. Jest ona pożądana także z tego względu, że w dziedzinie aparatury chemicznej pozostało jeszcze bardzo wiele nierozwiązanych zagadnień. Podkreślił to niedawno w prasie technicznej tej miary fachowiec, co W. L. Badger.

Niemałą rolę w omawianej dziedzinie powinna również odegrać sprawa tworzyw. Coraz doskonalsze tworzywa (cegły wysoce ogniotrwałe, kwasotrwałe), dostarczane do budowy pieców przemysłowych przez przemysł ceramiczny, oraz wytwarzane obecnie stale — kwasoodporne i nierdzewne pozwalają mniemać, że metody wytwórcze, których nie udało się dotychczas urzeczywistnić w skali przemysłowej, głównie z powodu nieodpowiedniej aparatury, doczekają się w przyszłości realizacji.

Na rozwój każdej gałęzi przemysłu wpływały i wpływać będą liczne i różnorodne czynniki. Takimi są np. warunki gospodarcze i koniunkturalne, związane ze sprawą zbytu wytwarzanych produktów. Elektroliza chlorku sodowego jest tego ciekawym przykładem.

Otrzymywana tą drogą s o d a k a u s t y c z n a ma bardzo duże i wielostronne zastosowania; pomimo to wytwarzana jest w ilości niedostatecznej. Zwiększeniu jej produkcji (metodą elektrolityczną) stoi na przeszkodzie sprawa c h l o r u, którego nadmiar z trudnością umieszczany jest na rynku. Natomiast, podczas pierwszej wojny światowej, zastosowanie chloru do wyrobu gazów bojowych stało się powodem stałego jego braku.

Wobec powyższego, znalezienie nowych zastosowań dla chloru jest zadaniem bardzo wdzięcznym.

Wspaniały rozwój działów przemysłu organicznego, opartych na przeróbce smoły pogazowej, wywarł z kolei dodatni wpływ na rozwój niektórych działów przemysłu nieorganicznego, zarazem jednak odbił się niekorzystnie na tempie rozwoju całego przemysłu nieorganicznego. Odciągnął bowiem od badań w dziedzinie chemii mineralnej liczne rzesze chemików, których olśniły widoki uzyskania szybkich i efektownych wyników pracy w nowych przemysłach. Gdyby w ubiegłych dziesiątkach lat poświęcano więcej czasu badaniom nad zagadnieniami, związanymi z przemysłem nieorganicznym, doprowadziłoby to niewątpliwie do wielu poważnych osiągnięć w tej dziedzinie. Świadczą o tym prace badawcze, prowadzone ostatnio na wąskich nawet odcinkach chemii nieorganicznej, np. nad związkami glinu. Dały one m. in. podstawy

dla technicznego opracowania nowej, tzw. skombinowanej metody otrzymywania tlenku glinowego z boksytu.

Sprawa przeróbki na tlenek glinowy surowca tak rozpowszechnionego w przyrodzie, jakim jest glina, już wkrótce powinna być całkowicie rozwiązana.

Nawiązując do poprzednich wywodów, żywić należy nadzieję, że, dla dobra przemysłu nieorganicznego, nie będzie on już nadal w takim jak dotychczas stopniu zaniedbywany, zwłaszcza, o ile chodzi o prace badawcze.

Na razie nie można przewidzieć, w jakim kierunku, na skutek wzmożonych badań, pójdzie dalszy rozwój przemysłu nieorganicznego. Jest jednak rzeczą bardzo prawdopodobną, że badania te doprowadzą również do szerszego zastosowania metod katalitycznych w tym przemyśle.

Na zakończenie — mała dygresja.

50 lat temu, jak wiadomo, małżonkom — Marii ze Skłodowskich i Piotrowi Curie — udało się wyodrębnić z blendy smolistej, czyli uranitu, dwa nowe pierwiastki: polon i rad. Odkrycie tych „promieniotwórczych" pierwiastków spowodowało całkowity przewrót w pojęciach o budowie materii. Dalsze prace nad istotą promieniotwórczości, budową jądra atomowego i jego rozpadem doprowadziły, w wyniku ostatecznym, do wyzwolenia energii atomowej, wykorzystanej do celów wojennych w bombie atomowej.

W przeciwieństwie do doniosłego znaczenia naukowego, jakie miało odkrycie pierwiastków promieniotwórczych, dotychczasowe przemysłowe ich zastosowanie jest bardzo nieznaczne (farby samoświecące).

Przyszłość dopiero okaże, czy energicznie i z dużym nakładem prowadzone prace nad przemysłowym zastosowaniem energii atomowej zostaną uwieńczone pomyślnym wynikiem.

Summary:

A historical outline of the important achievements of the world inorganic chemical industry for the last years and problems to be solved in the future.

Ulepszona metoda wiązania azotu z powietrza

Inż. T. Barzykowski

Od czasu, kiedy na kilka lat przed drugą wojną światową Du Pont wprowadził swą metodę utleniania amoniaku pod ciśnieniem, a Fauser absorbcję pod ciśnieniem, nie zanotowano żadnych zasadniczych zmian lub ulepszeń w dziedzinie fabrykacji kwasu azotowego. Dopiero w bieżącym roku, na 91-ym walnym zgromadzeniu amerykańskiego Towarzystwa Elektrochemicznego, odbytym między 9 — 12 kwietnia w Louisville, Ky., William J. Cotton dyrektor „Chemelectronics Laboratory Pennsylvania Coal Products Co., Petrolia, Pa", przedstawił szczegółowo nową metodę produkcji kwasu azotowego, opracowaną w jego laboratorium, a polegającą na wiązaniu azotu z powietrzem przy pomocy wyładowań elektrycznych. Szczegółowe sprawozdanie zostało opublikowane w 7 Biuletynach Towarzystwa Elektrochemicznego (Preprint 91-34 A-G.).

Zasadą nowej metody jest zastosowanie dwojakich wyładowań elektrycznych pomiędzy elektrodami miedzianemi z domieszką 2% litu. W czasie doświadczeń w laboratorium, jedna para elektrod była zasilana zwykłym prądem o 60 cyklach, przetransformowanym do 820 Voltów, a druga para, pod kątem prostym do poprzedniej, prądem o wysokiej częstotliwości 2,48 Megacykli i napięciu 500 Voltów.

W porównaniu z metodą Birkelanda i Eydego, w której gaz opuszczający reaktor zawierał tylko 1,0 do 1,5% NO, przy wydajności 60 — 80 gr HNO_3 na Kw. godz., przy metodzie Cottona można osiągnąć stężenie NO bardzo bliskie teoretycznych 40%. Te wysokie stężenia nie są zdaniem autora ekonomiczne, natomiast 25 — 30% tlenków w gazach po reakcji, można uważać za normalne, z wydajnością na kilowat godz. 10 — 15, a w pewnych warunkach nawet 20 razy większą, niż przy metodzie Birkelanda. (Należy pamiętać, że przy utlenianiu amoniaku, stężenie tlenków wynosi około 10 — 11%). Tem-

peratura gazów wylotowych jest tylko nieznacznie wyższa od powietrza, wchodzącego do reaktora.

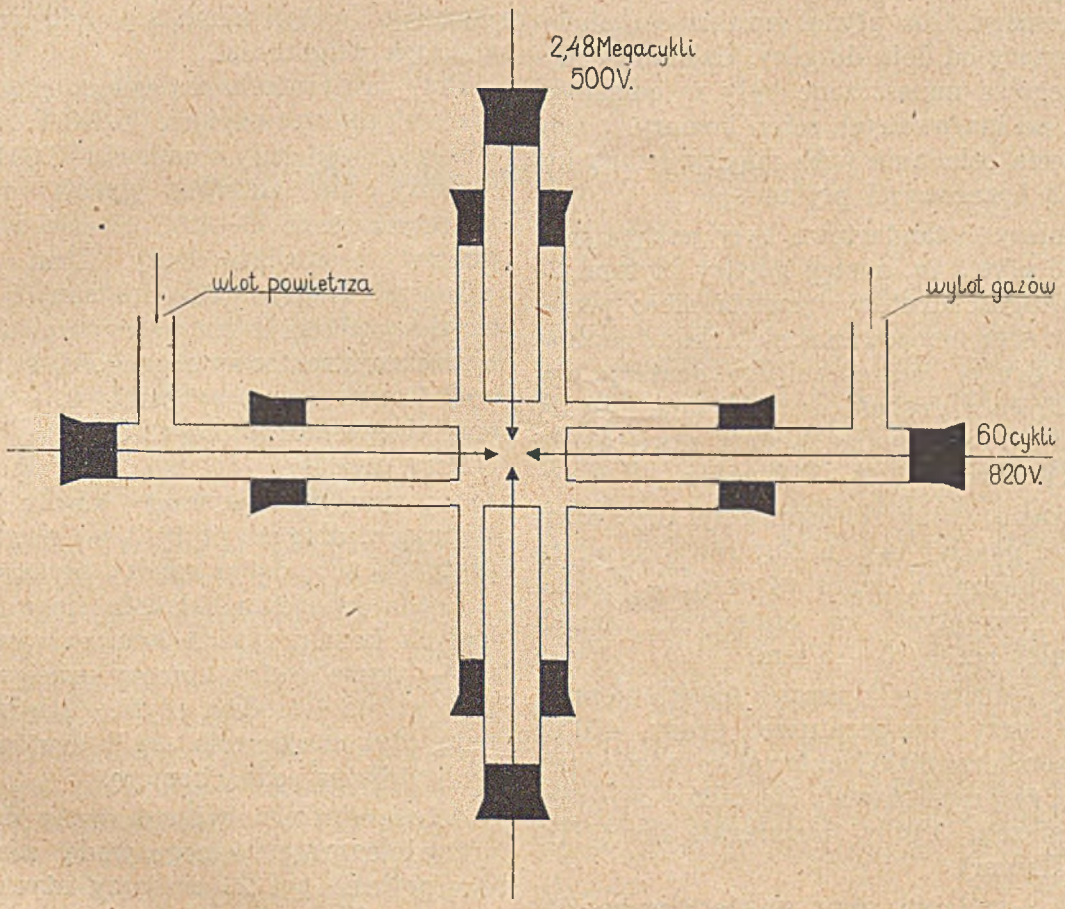
Autor uważa, że w porównaniu z jakąkolwiek aparaturą utleniania amoniaku nowa metoda wymagać będzie znacznie niższego wkładu kapitału inwestycyjnego, a i koszta ruchowe będą również znacznie niższe.

Metoda powyższa została bardzo szczegółowo opracowana na skalę laboratoryjną, a w tej chwili jest już w trakcie prób na skalę półtechniczną.

S u m m a r y:

Cotton method of binding atmospheric nitrogen by means of electric discharges. A scheme of a laboratory apparature given.

Schemat aparatury laboratoryjnej.



Filtry odpylające elektrostatyczne

Inż. W. Szybalski

Problem odpylania gazów technicznych jest niewątpliwie jednym z ważniejszych problemów aparaturowych w polskim przemyśle chemicznym. Jednym z najtańszych i najlepszych urządzeń są odpylacze elektrostatyczne, t.zw. filtry Cotrella.

Są one szeroko stosowane szczególnie w fabrykach kwasu siarkowego, w gazowniach i koksowniach, w instalacjach kotłowych itd., i jako zasadnicze wyposażenie przemysłowe powinny być produkowane u nas w kraju, tymbardziej, że budowa ich nie nastręcza żadnych specjalnych trudności.

Referat niniejszy podaje pewne szczegóły konstrukcyjne budowy odpylaczy elektrostatycznych na podstawie raportu: „British Inteligence Objectives Sub — committee" Nr 242, opisującego oddział produkcji elektro-

filtrów w firmie: „Lurgi - Apparatebau G. m. b. H." we Frankfurcie nad Menem.

Filtry dla gazów gorących produkowane były w standartowych jednostkach, składających się z dwuch równoległych komór, połączonych przewodami i zasuwami w ten sposób, że cały gaz można było kierować tylko na jedną komorę w tych momentach, gdy drugą komorę oczyszczano z pyłu.

Odpylenie wynosiło 95% wtedy, gdy cała ilość gazu przechodziła tylko przez jedną komorę, a 98—99% gdy gaz przechodził przez obie komory. Gaz płynął wzdłuż osi pionowej komory od dołu do góry. Uziemione płyty brzegowe umieszczone były w odległości 10 cm. od murowanych ścian komory w celu uniknięcia osiadania pyłu między ścianą komory, a brzegowymi płytami.

Wymiary standartowe były następujące: długość płyt 3 m, odstęp między płytami 25 cm. Długość drutów wynosiła nieco ponad 3 m (w celu umocowania ciężarków, napinających druty); odstęp między drutami wynosił 25 cm.; grubość drutu 2 mm. Druty i płyty były wykonane ze stali, zawierającej 20—22% chromu i 28—30% niklu.

Wczasie wojny stosowany był drut o zawartości poniżej 14% niklu; również płyty były wykonane z drutu (3 mm), w postaci siatek, rozpiętych na stalowych ramach o średnicy oczek 10—15 mm.

Płyty i druty były prawie nieograniczenie trwałe przy temperaturze pracy 400°C; w temperaturze 600°C materiał korodował tak szybko, że praca stawała się całkowiecie nieekonomiczną. Drutów dostarczała firma Heraeus (Hanau).

Przy odpylaniu gazu, zawierającego 7% SO_2, otrzymanego przez spalenie 25 ton pirytu/dzień, standardowy odpylacz elektryczny składał się z 2 komór, z których każda zawierała 7 płyt. Powierzchnia płyty wynosiła 4,5 m² (3 m.×1,5 m). Przy odległości 25 cm między płytami cała długość odpylacza (składającego się z dwu kompletów po 7 płyt) wynosiła 3 m.

Przy płytach standartowej długości 3 m odpylanie gazu, przepływającego od dołu do góry płyty, wynosiło po przejściu:

pierwszego metra — 80% całkowitej zawartość pyłu,

drugiego metra — 80% pozostałej 20% zawartości pyłu,

trzeciego metra — 80% pozostałej 4% zawartości pyłu.

Szybkość przepływu wynosiła 1 m/sek (= 3 m³/sek) przy 450°C albo 0,3 m/sek (= 1 m³/sek) przy 0°C.

Płyty były oczyszczane przez wstrząsanie w odstępach 4 godzinowych. Oczyszczana komora została na ten okres wyłączona z biegu. Oś trzęsaka była wykonana z izolacyjnego materiału „Pertinax".

Przed wyłączeniem prądu komora winna być ogrzaną do 250°C. w celu uniknięcia trwałego przylepienia się pyłu do drutów wskutek wilgotności.

Przy prostowaniu zmiennego prądu stosowano na płytach napięcie 35.000 V. Można też stosować prąd stały o napięciu 78.000 V.

Filtry dla zimnych gazów pracowały w temperaturze 30—40°C. Stosowano ołowiane płyty i ołowiane druty. Drut posiadał rdzeń miedziany (0,5—1,0 mm) i warstwę ołowiu grubości 1 mm; stosowano też druty o przekroju rombowym, grubości 4 mm. Szybkość liniowa gazu wynosiła 0,3—0,5 m/sek przy temperaturze 30—40°C.

Przy produkcji 7% SO_2, przy spalaniu 25 ton pirytu/dzień wymiary komór były następujące: długość płyty 3 m; powierzchnia płyty 2,5 m²; odstęp między płytami 26 cm.

Każda jednostka składała się z 2 równoległych komór. Każda komora zawierała 5 płyt; boczne ściany komory pracowały też, jako szósta i siódma płyta. Między każdą parą płyt znajdowało się 8 drutów—razem 48 drutów na jedną komorę.

Jeżeli odpylacz był stosowany do gazu, uprzednio przemywanego wodą, odstęp między płytami był 23 cm przy użyciu 6 płyt (3 m × 1,54 m) i 9 drutów między każdą parą płyt.

Wydajność odpylenia wynosiła 99,9%.

Stosowano prąd o napięciu 78.000 V.

Odpylacze cylindryczne (dla gazów wielkopiecowych i gazowni). Temperatura pracy wynosiła 200 — 250°C. Stosowano stopy chromo — niklowe tak na druty, jak i na ściany odpylacza. Długość cylindra (rury) wynosiła 3 m, średnica 25,27 i 30 cm.

Szybkość przepływu gazu 1 m/sek (0,5 — 0,6 m³/sek).

Stosowano zwykle drut o przekroju kołowym, ale przekrój rombowy był też używany. Zużycie prądu wynosiło 18—20 mA na 1 m długości rury.

Odpylacze cylindryczne (dla siarki itp.) zaczęto budować dopiero w 1930 r. Powodem budowy była chęć utrzymania siarki w stanie płynnym na ściankach rury ogrzanej gazami odlotowymi.

Szybkość gazu wynosiła 0,3—0,4 m/sek przy 140°C.

Rury (średnica 25 cm) i ich obudowa wykonane były z miękkiej stali galwanizowanej. Druty były chromo - niklowe. Najwyższe napięcie wynosiło 78.000 V. Zużycie prądu wynosiło 30 mA na 1 m długości drutu o średnicy 2 mm, czyli 90 mA na jednostkę długości 3 m.

Wnioski: Zużycie prądu na 1 m długości drutu było większe przy odpylaczach cylindrycznych, ale zużycie prądu obliczane na 1 m ^{3} odpylanego gazu było w przybliżeniu takie samo dla odpylaczy cylindrycznych i płytowych. W odpylaczach cylindrycznych stosowano wyższe szybkości przepływu gazu.

S u m m a r y:

Description of the Cotrell - filters used for removing dust from technical gases and a review of their practical applications.

Zastosowanie tlenu do przemysłu

Inż. Zygmunt Dobrowolski.

Tlen, jako surowiec znajdujący się w nieograniczonej ilości na każdym miejscu, jest wyjątkowo interesujący z punktu widzenia techniczno - ekonomicznego. Jakie są jego najgłówniejsze zastosowania techniczne?

1. Tlen w płomieniu gazowym.

W połączeniu z gazami palnymi, jak acetylen, wodór, gaz świetlny, tlen daje płomień o bardzo wysokiej temperaturze (przeszło 3100°), który posiada tak szerokie zastosowanie, jak żadne inne narzędzie. Używa się równie dobrze do łączenia metali (spawanie) jak i do dzielenia (cięcie), do pokrywania metalem (napawanie, metalizowanie natryskowe), do utwardzania powierzchni przez hartowanie, do złuszczania zgorzeliny na powierzchni blach stalowych oraz ostatnio do obróbki metali, przez opalanie (toczenie, wiercenie itp.).

Obróbka gazowa jest dopiero w zalążku, ale perspektywy jej rozwoju są bardzo poważne. Żeby to sobie uzmysłowić, należy pamiętać, że żelazo odpowiednio rozgrzane spala się w czystym tlenie również łatwo, jak suche drewno w powietrzu, a raz zapalone pali się dalej samoczynnie, wydzielając znaczne ilości ciepła. Przecinanie bloków do 1500 mm grubości nie przedstawia dziś trudności, a przy cięciu automatycznym części maszyn dokładność do 0,5 mm jest do osiągnięcia. Przez dodanie topników rozpylonych do strumienia tlenu tnącego, można palnikiem ciąć także stale nierdzewne, kwaso i ognioodporne, równie dokładnie jak stale miękkie. Zamiast acetylenu do płomienia podgrzewającego, można użyć wodoru lub gazu świetlnego. Źródłem ciepła może być także łuk elektryczny; w tej metodzie używa się elektrod metalowych, jak do spawania, o grubości 5 — 8 mm z kanalikiem wewnątrz o średnicy 0,15 — 0,25 mm, którym płynie tlen o wysokim ciśnieniu. Po zajarzeniu łuku między elektrodą a miejscem cięcia, puszcza się na podgrzany metal cieniutki strumień tlenu czystego i przesuwając go wzdłuż linii prostej lub krzywej, wycina się pożądane kształty, jak piłeczką w dykcie.

Podobnie postępuje się pod wodą, stosując elektrodę węglową w kształcie rurki, wewnątrz której płynie strumień tlenu pod ciśnieniem.

Wielkie postępy, osiągnięte w technice obróbki metali przez cięcie, pozwalają przewidywać, że i inne rodzaje obróbki wykonywane obecnie przez narzędzia skrawające, jak toczenie, wiercenie, frezowanie, dłutowanie, gwintowanie, mogą być również wykonywane przez spalanie metalu, przeznaczonego do usunięcia. Jest to tylko zagadnienie udoskonalenia palników w kierunku większej precyzyjności działania, aby palnikiem można było zbierać równie cienkie „wióry" (przez spalanie warstewki metalu), jak narzędziami ostrymi. W wypadku wiercenia w stali otworów na śruby itp., co się często zdarza przy montażu, palnik zastępuje z powodzeniem wiertarki elektryczne, czy pneumatycz-

ne. W hutach do zbierania skorupy zewnętrznej z bloków stalowych, przeznaczonych do walcowania lub kucia, stosuje się ciężkie obrabiarki; znacznie szybciej i bez nakładu energii mechanicznej można to uczynić na opalarkach. Cztery palniki wielopłomienne w kształcie grzebienia, o szerokości sztuki obrabianej, zmywają strumieniem tlenu warstwę tlenków i zgorzeliny z czterech stron jednocześnie za jednym przejściem wzdłuż bloku, a koszt tej operacji jest wielokrotnie mniejszy, niż przy obróbce mechanicznej. Im twardsza stal, tym operacja mechaniczna kosztuje drożej, gdy na koszta opalania nie ma to wpływu.

Maksymalna wydajność palnika do cięcia jest znacznie większa niż noża; nie ma tak potężnego noża i tak silnej strugarki na świecie, która mogłaby np. wykonać za jednym przejściem wzdłuż sztuki żłobek o tak wielkim przekroju, jaki można osiągnąć za pomocą palnika.

Przykłady z praktyki wycinania przypadkowych rys i usuwania wad z powierzchni półfabrykatów hutniczych wykazują, że praca całodzienna wycinacza operującego ścinakiem pneumatycznym może być zastąpiona 15-minutową pracą wycinacza operującego palnikiem.

Jeżeli więc palnik tlenowy panuje dziś niepodzielnie w dziedzinie przecinania, tak na złom jak i w dokładnej obróbce części maszyn, to rozpowszechnienie się obróbki „gazowej" na inne dziedziny obróbki, wykonywanej dziś za pomocą skrawania, jest dopiero w zarodku i wypiera narazie tylko skrawanie w robotach grubszych. Historia rozwoju metod technologicznych wskazuje jednak, że gdy metoda w zasadzie jest ekonomiczna i technicznie dogodniejsza, a tylko w samej konstrukcji narzędzia są trudności, to te trudności zostają pokonane. Już najbliższa przyszłość może nam przynieść „nóż" tlenowy o tak wielkiej dokładności, że będzie nim można usuwać chemicznie bardzo cienkie warstewki metalu.

Oczywiście szerokie zastosowanie obróbki gazowej zmieniłoby radykalnie wygląd naszych warsztatów mechanicznych. Moc potrzebna do napędu obrabiarek spadłaby do drobnego procentu mocy spożywanej obecnie, a syk palników zastąpiłby zgrzyt noży.

Gdy się mówi o zastosowaniach tlenu do obróbki metali, nie można pominąć także możliwości użycia tlenu do materiałów niemetalowych, jak np. do wiercenia betonu.

Można nawet najgrubsze mury betonowe przewiercać tlenem, używając tzw. lancy, to jest zwykłej rurki wypełnionej drutem, przez którą przepływa strumień tlenu; zapalona na końcu i przyciskana do betonu wytapia w nim otwór o średnicy 30 — 50 mm, o głębokości jednego metra w 10—15 minut; przy usuwaniu gruzów ma to ogromne zastosowanie, zastępując żmudne wiercenie pneumatyczne. Tlenek węgla tworzy w połączeniu z krzemionką gęsty żużel, usuwany z otworu przez ciśnienie gazów (operuje się ciśnieniem ok. 5 at). Również w marmurze i skałach wiercenie gazowe jest możliwe. Wiercenie otworów w betonie jest również możliwe w położeniu pionowym, z góry na dół.

2. Uaktywnianie powietrza

Powietrze, jako czynnik chemiczny do wytwarzania ciepła przez gwałtowne utlenianie paliw, jest surowcem bardzo lichego gatunku.

Cobyśmy powiedzieli o paliwie, które posiada tylko 20% palnego materiału, a reszta — domieszki bezużyteczne? Np. węgiel z domieszką 80% popiołu? A jednak przy spalaniu przepuszczamy przez reakcję spalania 4 razy tyle bezużytecznego azotu, co tlenu. Wynikiem tego stanu rzeczy jest ogromne marnowanie energii. Niewielkie domieszki czystego tlenu do powietrza poprawiają w bardzo wysokim stopniu warunki spalania, gdyż dodatek np. 5% czystego tlenu powiększa procentową zawartość w powietrzu o 25%. Palenisko kotła, którego wymiary są dostosowane do normalnych warunków pracy, ma znacznie gorszą sprawność przy rozpalaniu ognia, gdy ścianki paleniska są zimne, a powietrze dochodzące do paleniska nie jest ogrzewane przez rozgrzany ruszt, jak to się dzieje w normalnych warunkach. Dlatego momentowi rozpalania kotła towarzyszy wydobywanie się czarnego dymu, widocznej oznaki złego spalania, podczas gdy właśnie w tym momencie jest największe zapotrzebowanie na kalorie, a więc wskazane jest jak najlepsze wyzyskanie paliwa. Parowóz, ciągnący pod górę ciężki pociąg, wielkimi kłębami czarnego dymu daje znać o swej ciężkiej pracy a jednocześnie o bardzo złej sprawności, właśnie w momencie, gdy zapotrzebowanie mocy jest największe. Zwiększenie

wydajności przez wzmocnienie ciągu okupuje się nieproporcjonalnie większymi stratami na paliwie niż w normalnym ruchu. Dlatego na kolejach amerykańskich stosuje się na parowozach przy pokonywaniu wzniesień wzbogacanie powietrza doprowadzonego do paleniska w tlen, czerpany z butli. Jest to jedyne rozwiązanie, gdyż kocioł, który dobrze paliłby podczas przeciążenia chwilowego, byłby nieekonomiczny w normalnych warunkach pracy.

Tak samo wzbogacenie w tlen powietrza doprowadzonego do wielkiego pieca, jest wciąż przedmiotem bardzo szczegółowych i drobiazgowych badań. Domieszki czystego tlenu pozwalają na intensyfikację procesu wytapiania żelaza z rudy, przy jednoczesnym szybszym zużywaniu wyprawy pieca; sama zasada wzbogacania powietrza w tlen jest już ogólnie przyjęta, idzie tylko o dokładne określenie, w jakim stopniu i w jakich okresach procesu wytapiania rudy wzbogacanie w tlen jest pożądane, aby korzyści z uzyskania wyższej temperatury i przyspieszenia procesu, przy uwzględnieniu kosztów tlenu i strat na szybsze zużywanie się pieca z powodu większego obciążenia, dały w rezultacie jak największe oszczędności w przeliczeniu na tonę surówki.

W tym względzie mamy już pewne cyfry, np. w szczególnym wypadku pieca 1000 tonowego stwierdzono możność powiększenia wydajności o 20% przy zmniejszeniu kosztów również o 20%. Oczywiście warunki pracy wielkich pieców są tak różne w różnych krajach, że doświadczeń pojedyńczych nie można generalizować; tylko bardzo liczne i długotrwałe próby mogą dać cyfry miarodajne, są to bowiem zagadnienia bardzo złożone.

W tych doświadczeniach trzeba zachować wielkie ostrożności. Kto chciałby pod kotłem palić czystym tlenem, rychłoby spalił palenisko razem z kotłem i kotłownią, temperatury bowiem osiągane przy spalaniu żelaza w czystym tlenie wystarczają do topienia nawet materiałów uważanych za ogniotrwałe, jak np. beton, o czym wspomniano wyżej przy omawianiu wiercenia betonu za pomocą tlenu.

3. Koszt tlenu.

Jak się jednak przedstawia strona ekonomiczna? Co kosztuje tlen? Na to nie można dać ścisłej odpowiedzi, bo koszt produkcji tlenu waha się w szerokich granicach, zależnie od źródła. Przed wojną np. w wytwórniach azotu, gdzie ogromne ilości tlenu produkowano ubocznie, koszt własny tlenu wynosił 2—3 grosze, a w tlenowniach, wypuszczających azot z powrotem w powietrze, dochodził do 30—40 gr. zależnie od wielkości instalacji, a więc koszt tlenu może się różnić nawet w stosunku 1:10. Przy zaopatrywaniu kraju w tlen płynny otrzymany z bardzo wielkich fabryk azotu i rozwożony cysternami (dla uniknięcia kosztownego transportu w butlach), tlen może okazać się kilkakrotnie tańszy (szczególnie w pobliżu miejsca wytwarzania), niż tlen z tlenowni, dostarczony w butlach. Hutom, które, jak wynika z poprzednich danych, mogą mieć zapotrzebowanie na ogromne ilości tlenu, opłaci się mieć własną tlenownię, chyba, że niedaleko znajduje się azotownia, produkująca tlen i mogąca go dostarczyć rurociągiem.

Tak samo i inni wielcy odbiorcy tlenu, jak zakłady portowe do cięcia statków na złom, powinny raczej mieć na miejscu tlenownię, aby tlenu nie sprężać i nie transportować w butlach, tylko wprost doprowadzać rurociągami do miejsca zużycia.

Strona więc ekonomiczna wszelkich zastosowań tlenu musi być przedyskutowana w każdym oddzielnym wypadku i odpowiednio rozwiązana.

Ustalenie przeciętnej, obowiązującej w całym kraju ceny tlenu jest słuszne tylko dla tlenu, zbywanego w niewielkich partiach warsztatom do spawania i cięcia; dla wielkiego odbiorcy, który zużywa tyle tlenu, co 100 małych odbiorców, stosowanie tej samej ceny nie jest oczywiście słuszne, bowiem, jeżeli zastosowanie tlenu do tego lub innego procesu daje milionowe oszczędności, to można tlen oddać po cenie kosztu, w danym miejscu; tam właśnie tlen może kosztować wielokrotnie mniej, niż wynosi cena przeciętna.

4. Widoki rozwoju produkcji tlenu w Polsce

Jak wygląda nasza produkcja tlenu w stosunku do przedwojennej i w stosunku do produkcji innych krajów? Przy spodziewanym w r. b. zużyciu 9 — 10 milionów metrów sześciennych zwiększy się nasza produkcja przeszło 3 krotnie w stosunku do przedwojennej produkcji, w dawnych granicach Pol-

ski a zapewne 1,5—2 krotnie w stosunku do produkcji z r. 39 w Polsce z granic obecnych. Jeżeli przewidywania te okażą się słuszne, już w roku bieżącym produkcja prawie dorówna produkcji wojennej z r. 43 w dzisiejszych granicach Polski, która wynosiła przeszło 10 milionów m³; wówczas jednak dużo wytwórni niemieckich było przeniesionych na wschód z powodu bombardowania i spożycie tlenu bynajmniej nie było miarą trwałego postępu technicznego w metodach produkcji normalnej, jak to jest obecnie.

Można z grubsza założyć, że zużycie tlenu na 1 tonę stali jest cyfrą miarodajną, jeżeli idzie o odpowiedź na pytanie, czy mamy się spodziewać gwałtownego wzrostu spożycia tlenu. Otóż w roku 1935 w St. Zjednoczonych (tylko tymi danymi rozporządzam na razie) na 1 tonę stali przypadało nieco mniej niż 2,5 m³ tlenu; w roku 1946 — nieco mniej niż 5 m³; te 2 cyfry są miarą ogromnego rozwoju techniki gazowej w tym okresie. Porównując z tymi cyframi nasze zużycie tlenu na 1 tonę stali, można przede wszystkim wywnioskować, czy powinniśmy się spodziewać wzrostu zużycia tlenu na tonę stali w najbliższych latach, czy raczej te nadzieje są płonne, a następnie, na podstawie planu produkcji stali, zaplanować produkcję tlenu.

Jak zabezpieczyć się przeciwko brakowi tlenu w Polsce w przyszłości? Czy przewidzieć rzadszą sieć źródeł wytwarzania tlenu i rozwozić go w stanie płynnym — cysternami wagonowymi i samochodowymi, wkładając duże kapitały w tabor, czy też zaopatrywać się w butle i utworzyć gęstą sieć mniejszych tlenowni? Czy wytwarzać własne urządzenia tlenowe, czy zakupywać zagranicą? Czy można liczyć na azotownie, jako ogromne źródła „darmowego" tlenu, czy też należy się obawiać (z punktu widzenia zaopatrzenia w tlen), że azot będzie pobierany z powietrza, bez otrzymywania jednoczenie tlenu, jako produktu ubocznego. A może wiadomości o fabrykacji tlenu nowym sposobem, przez mechaniczne oddzielanie azotu od tlenu okażą się ścisłe, i w konsekwencji zamiast „produkcji" tlenu z powietrza mielibyśmy do czynienia z „eksploatacją" powietrza i „oczyszczaniem" tlenu z domieszek azotu.

Jeżeli oddzielanie tlenu od azotu uprościłoby się do tego stopnia, aby niewielkie nawet urządzenia mogły stanąć w każdym warsztacie, sprawa byłaby radykalnie rozwiązana.

Na razie na to liczyć nie można, nie pozostaje więc nic innego, jak na podstawie bogatych danych zebranych przez Zjednoczenie Przemysłu Gazów Technicznych od 1945 r., rozważyć różne rozwiązania z punktu widzenia ekonomicznego i na podstawie wyników tej analizy sporządzić plan inwestycyjny na kilka lat, za wytyczne do wzrostu zużycia tlenu przyjmując przewidywany wzrost produkcji stali, plus 10—15% rocznie, aby mieć pewien zapas na ewentualną zwyżkę dodatkową, wynikającą ze stałego postępu technicznego w zastosowaniu tlenu.

S u m m a r y:

Application of oxygen in obtaining high temperatures and heat treatment of metals, introduced lately. Moreover coste of oxygen production and oxygen application in combustion processes' are given.

Wyzwalanie energii atomowej na skalę techniczną

(Zarys syntetyczny)

Inż. J. Hurwic

1) Wstęp.

Bardzo obecnie rozpowszechnione terminy „energia atomowa", „bomba atomowa" są terminami nieścisłymi. Odpowiedniejsze byłyby nazwy „energia jądrowa" i „bomba jądrowa". Chodzi tu bowiem o zjawiska związane wyłącznie z procesami odbywającymi się w jądrze atomowym.

Już pierwsze poznane przemiany jądrowe świadczyły, iż jądro atomowe stanowi nowe, olbrzymie źródło energii. Perspektywa wyzyskania tego źródła do celów praktycznych wydawała się jednak bardzo odległa. Wydajność reakcji jądrowych z powodu niezmiernie małego prawdopodobieństwa „trafienia" bombardowanego jądra była znikoma.

Rok 1939 stanowi datę przełomową w historii badań procesów jądrowych. W styczniu tego roku fizyko - chemik niemiecki, O. Hahn wraz ze swym współpracownikiem F. Strassmannem opublikowali w „Naturwissenschaften" odkryte przez siebie zjawisko wydzielania się z uranu promieniotwórczego izotopu baru pod działaniem neutronów. Dla wytłumaczenia tego faktu współpracownicy Nielsa Bohra — O. R. Frisch i Liza Meitner wysunęli hipotezę podziału jądra uranu na dwie niemal równe części. Na konferencji naukowej w Waszyngtonie w 1939 r. słynny włoski fizyk Enrico Fermi, który już od 1934 roku badał zachowanie się uranu pod wpływem bombardowania neutronami, wskazał na możliwość emisji nowych neutronów przez rozpadające się jądro uranu.

Intensywne badania nad tym zjawiskiem prowadzono jednocześnie w sześciu wielkich laboratoriach: na uniwersytecie w Kolumbii (Fermi), w Instytucie Carnegiego w Waszyngtonie, na Uniwersytecie Johna Hopkinsa, na Uniwersytecie w Kalifornii, w laboratorium Bohra w Kopenhadze (Frisch) oraz w laboratorium małżonków Joliot w Paryżu.

Szereg publikacji poświęconych nowej reakcji jądrowej ukazał się w „Physical Review", „Nature", „Comptes Rendus" i w „Reviews of Modern Physic". W czerwcu 1940 r. przerwano ogłaszanie wyników badań, które prowadzono odtąd w tajemnicy.

Po upływie 5 lat ludzkość dowiedziała się o wynikach tych prac w postaci straszliwego środka zniszczenia nazwanego bombą atomową.

Opublikowane w drugiej połowie 1945 r. oficjalne sprawozdanie H. D. Smitha z prac, przeprowadzonych w St. Zjedn. w latach 1939 — 45, odsłania wiele „tajemnic" procesu fabrykacji bomb atomowych i rzuca nieco światła na możliwości zastosowania energii atomowej do celów przemysłu pokojowego. Szereg późniejszych informacji zamieszczonych w „Chemical and Engineering News" oraz w innych czasopismach uzupełnia skąpe wiadomości o zastosowaniach energii atomowej.

2) Pękanie jąder uranowych.

Procesy rozbijania jąder atomowych, poznane przed rokiem 1939, polegają na wytrącaniu z bombardowanego jądra niewielkiej cząstki złożonej z kilku tylko nukleonów (od 1 do 4). Natomiast zjawisko zaobserwowane przez Hahna i Strassmanna sprowadza się do rozpadu jądra atomu uranu na dwie prawie jednakowe pod względem masy części, np.:

$$_{92}U \longrightarrow {}_{56}Ba + {}_{36}Kr.$$

Mogą tu powstawać i inne pary pierwiastków, takie jednak, że suma liczb porządkowych każdej pary równa się liczbie porządkowej uranu: $_{35}Br + {}_{57}La$; $_{37}Rb + {}_{55}Cs$; $_{38}Sr + {}_{54}X$; $_{39}Y + {}_{53}J$; $_{40}Zr + {}_{52}Te$; $_{41}Nb + {}_{51}Sb$. Takiemu samemu procesowi rozpadu na jądra atomów pierwiastków środkowej części układu periodycznego ulegają jądra atomów toru i protaktynu. Dla tego typu rozpadu jądrowego przyjęła się już w literaturze polskiej nazwa **pękanie** jądra (nazwa angielska-fission).

W trwałych jądrach atomów ciężkich stosunek liczby neutronów do liczby protonów jest większy niż w trwałych jądrach atomów lekkich. A więc produkty pękania jądra uranowego posiadają nadmiar neutronów. Ten nadmiar neutronów zostaje usunięty bądź w postaci wolnych neutronów wyrzucanych w samym procesie pękania bądź w postaci neutronów emitowanych przez produkty pękania („promieniowanie neutronowe" o pewnym okresie połowicznego rozpadu). Produkty wykazują też zwykle promieniotwórczość β, która sprowadza się do przejścia nukleonu z postaci neutronowej w protonową, a więc do zmniejszenia nadmiaru neutronów.

Średnia energia wiązania nukleonu w jądrze uranu jest mniejsza, niż w jądrach produktów pękania. Ta różnica energii wyzwala się w procesie pękania jako tzw. energia atomowa, która ujawnia się w postaci olbrzymiej energii kinetycznej rozlatujących się odłamków.

Energia ta dochodzi dla atomu uranu do 180 mln elektronowoltów. Wynosi to na gramoatom rozłożonego uranu przeszło 4 mlrd kcal czyli ponad 2000 mln kGm, tj. przeszło 5 mln kWh, zaś na 1 gr uranu 25000 kWh.

Należy zaznaczyć, iż uczeni rosyjscy Florow i Pietrzak odkryli również proces samorzutnego pękania jąder uranowych, jednak z olbrzymim okresem połowicznego rozpadu, rzędu 10^{17} lat (10 mln razy większy niż okres

połowicznego rozpadu uranu przy zwykłym promieniowaniu α).

Na uwagę zasługuje poza tym fakt, że procesowi pękania ulega uran i tor także pod wpływem bombardowania deutonami.

L. L. Green i D. L. Levesy oraz niezależnie od nich Tsien San-Tsiang komunikują w „Nature" o faktach pękania uranu na 3 i 4 części.

Obliczenia teoretyczne przewidują możliwość pękania jąder pierwiastków o masie atomowej powyżej 110 (tj. od Sn). I istotnie „Physical Review" donosi o stwierdzeniu zjawiska pękania pierwiastków lżejszych od toru, a mianowicie pierwiastków o liczbach porządkowych od 83 (Bi) do 73 (Ta) pod wpływem bombardowania neutronami, deutonami i cząstkami α (o energii od 100 do 400 MeV).

3) Reakcja łańcuchowa.

Fakt wydzielania się nowych neutronów podczas pękania uranu posiada doniosłe znaczenie. Każdy neutron zużyty na wywołanie rozpadu wyzwala 2 lub 3 nowe neutrony. Część z nich może spowodować pękanie dalszych atomów uranu i powstawanie nowych neutronów. Mamy tu do czynienia z łańcuchową reakcją jądrową. Proces, raz zapoczątkowany, samorzutnie narasta. Ten łańcuchowy charakter reakcji pękania umożliwia zastosowanie jej do praktycznego wyzwalania energii.

4) Powstawanie pierwiastków zauranowych (transuranowych).

Przy bombardowaniu uranu neutronami odbywa się poza pękaniem jeszcze jeden proces jądrowy. Atomy głównego izotopu uranu, posiadającego liczbę masową 238, przy pewnych dość niskich wartościach energii neutronów w wąskim przedziale rezonansowym (kilkadziesiąt elektonowoltów) pochłaniają neutrony, przechodząc w izotop uranu o liczbie masowej 239:

$$_{92}U^{238} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{92}U^{238}.$$

Izotop ten jest nietrwały i samorzutnie ulega rozpadowi β, tworząc pierwiastek zauranowy — neptu. :

$$_{92}U^{239} \longrightarrow {}_{93}Np^{239} + {}_{-1}e^{0}.$$

Neptun jest również promieniotwórczy i w przemianie β daje następny pierwiastek zauranowy — pluton:

$$_{93}Np^{239} \longrightarrow {}_{94}Pn^{239} + {}_{-1}e^{0}.$$

Pluton jest pierwiastkiem promieniotwórczym (emituje cząstki α), lecz o dużym okresie połowicznego rozpadu, wynoszącym 24 tys. lat.

5) Różnice w zachowaniu się poszczególnych izotopów uranu.

Uran naturalny stanowi mieszaninę 3 izotopów: U^{234} (0,006%), U^{235} (0,71%) i U^{238} (99,28%). Pierwszą odmianę można ze względu na jej znikomą zawartość pominąć w rozważaniach. Pozostałe 2 izotopy w różny sposób reagują na bambardowanie neutronami.

Izotop U^{235} zarówno pod wpływem szybkich jak i powolnych neutronów ulego pękaniu, jednak w wypadku neutronów powolnych prawdopodobieństwo rozbicia jest szczególnie duże.

Aby izotop U^{238} uległ pęknięciu, ostrzeliwujące go neutrony muszą posiadać bardzo dużą prędkość, przy tym prawdopodobieństwo pęknięcia jest dość małe. Jeśli natomiast prędkość neutronów jest mniejsza, to U^{238} bądź rozprasza przy zderzeniach neutrony, zmniejszając nieznacznie (gdyż masa jądra uranu jest 238 razy większa od masy neutronu) prędkość, bądź w wypadku, gdy neutron posiada rezonansową wartość energii, zostaje on pochłonięty przez jądro uranu, które w szeregu przemian przekształca się w jądro plutonu. Te wypadki pochłonięcia bez pękania stanowią dla reakcji łańcuchowej zjawisko pasożytnicze.

Gdy naturalny uran bombardujemy szybkimi neutronami, wówczas przeważają zderzenia z jądrami U^{238}. Większość tych zderzeń powoduje stratę energii neutronów. Ponieważ w każdym poszczególnym zderzeniu strata energii jest bardzo mała, więc w wyniku wielokrotnych zderzeń odbywa się ona w sposób niemal ciągły. Gdy energia neutronów osiągnie przy tym spadku wartość rezonansową, wówczas neutrony zostaną pochłonięte przez U^{238} i wycofane z reakcji zanim osiągną wartość energii, sprzyjającą rozwojowi procesu pękania jąder U^{235}.

6) Walka z procesami szkodliwymi.

Procesowi głównemu pochłaniania neutronów przez uran, połączonemu z pękaniem jąder uranowych, towarzyszą jeszcze 3 inne procesy:

1) pochłanianie neutronów przez uran bez pękania,

2) pochłanianie neutronów przez domieszki uranu,

3) wylatywanie neutronów poza środowisko reagujące.

Proces główny jest łańcuchowy i dostarcza nowych neutronów, natomiast pozostałe 3 procesy usuwają neutrony. Aby więc mogła się odbywać reakcja łańcuchowa, ilość neutronów tworzących się w procesie głównym musi pokrywać stratę neutronów w procesach ubocznych.

Procesu pierwszego można się pozbyć całkowicie, stosując czysty U^{235}; używając zaś uranu o zmniejszonej zawartości U^{238}, można ten proces osłabić.

Zagadnienie sprowadza się zatem do oddzielenia izotopów uranu. Do rozdzielania tych izotopów stosuje się w Ameryce np. metodę dyfuzji termicznej UF_6 bądź oparte na zasadzie spektografu masowego urządzenie elektromagnetyczne pod nazwą „kalutronu" (California University Cyclotron).

Istnieje również sposób wzmocnienia reakcji łańcuchowej w naturalnej mieszaninie U^{235} i U^{238}. Polega on na zwolnieniu biegu neutronów.

Osiąga się to przez dodanie do uranu substancji o lekkich jądrach. Przy zderzeniach sprężystych z takimi jądrami szybki neutron traci swoją energię dużymi porcjami. Istnieje więc duże prawdopodobieństwo, że „przeskoczy" wąski przedział energii rezonansowej, odpowiadający pochłanianiu neutronów przez U^{238} bez pękania. Im masa lekkiego jądra bliższa jest masie neutronu, tym większą część energii traci on przy zderzeniu.

W wyborze lekkich jąder należy unikać substancji, które same mogą pochłaniać neutrony. Z tego to powodu wodór, najodpowiedniejszy do tego celu ze względu na masę atomową, nie nadaje się jednak, gdyż wchodzi w reakcję jądrową z neutronami, dając deuter. Najlepszy więc do zwalniania biegu neutronów jest deuter zawarty w ciężkiej wodzie. Tak więc zagadnienie wyzwalania energii atomowej wiąże się z fabrykacją ciężkiej wody.

Wysoki koszt tej fabrykacji skłonił badaczy do poszukiwania innego moderatora, tj. środka zwalniającego bieg neutronów. Najodpowiedniejszy okazał się C^{12} w postaci grafitu. Jądra jego są wprawdzie 6 razy cięższe od deutonów, lecz otrzymywanie czystego grafitu jest znacznie łatwiejsze, niż otrzymywanie ciężkiej wody, zaś prawdopodobieństwo chwytania neutronów przez C^{12} z wytwarzaniem izotopu C^{13} jest bardzo małe.

Wyeliminowanie drugiego z wymienionych procesów szkodliwych, tj. pochłaniania neutronów przez domieszki, osiąga się drogą jaknajstaranniejszego oczyszczania zarówno samego uranu jak i moderatora.

Proces trzeci zależy od rozmiarów i kształtu masy reagującej. Wybieganie neutronów poza powierzchnię ograniczającą masę reagującą, jest zjawiskiem powierzchniowym, zaś pochłanianie neutronów, połączone z pękaniem uranu, jest zjawiskiem objętościowym. W miarę wzrostu rozmiarów reagującej masy rośnie stosunek objętości do powierzchni i przy pewnej określonej objętości (dla kształtu kulistego) zwanej krytyczną (odpowiadająca jej masa nazywa się masą krytyczną) strata neutronów, wskutek wybiegania na zewnątrz, zostaje skompensowana pojawianiem się nowych neutronów w wyniku pękania jąder uranu. Powyżej rozmiarów krytycznych reakcja łańcuchowa jest w zasadzie możliwa.

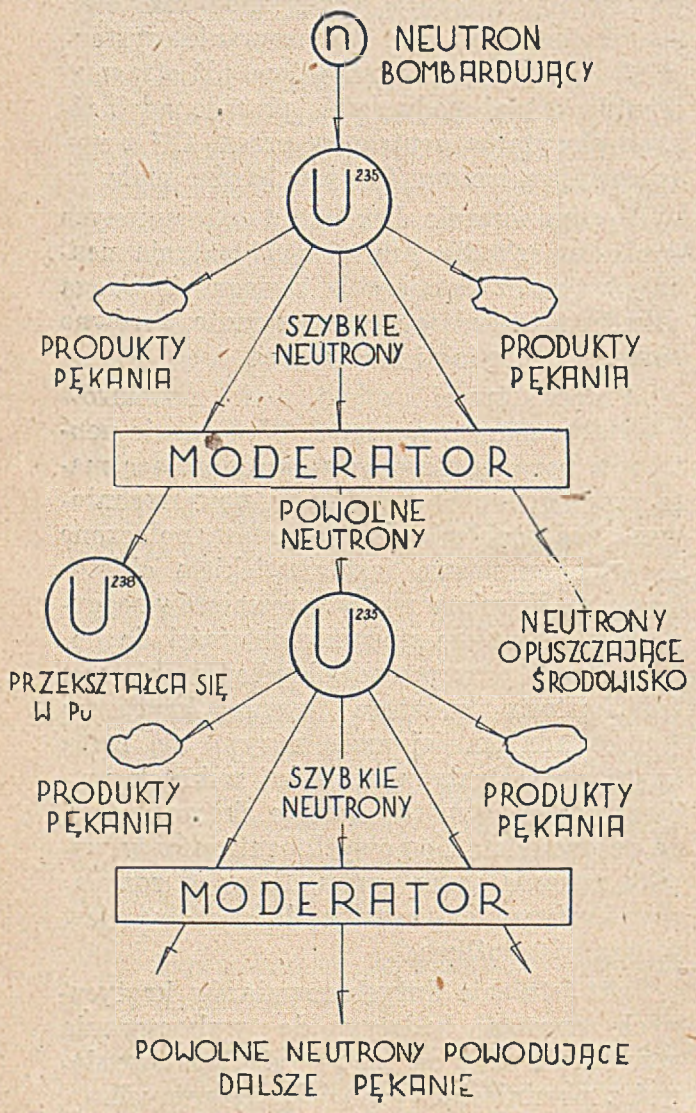
Fakt istnienia dużych rozmiarów krytycznych zmusza badaczy do wykonywania wszystkich prób od razu w skali przemysłowej z pominięciem prób laboratoryjnych.

7) Stos uranowy.

Regulowaną reakcję łańcuchową pozwala przeprowadzać tzw. stos uranowo-grafitowy. Grafit jako moderator nie jest tu zwyczajnie zmieszany z uranem, lecz według sposobu Fermiego i Szilarda zastosowany jest w postaci dostatecznie grubych warstw między dość dużymi bryłami uranu.

Szybkie neutrony, tworzące się w wyniku pękania jąder U^{235}, wybiegają w przeważającej ilości z bryły uranu, gdyż nie jest ona zbyt wielka. Trafiają do warstwy grafitu, gdzie ruch ich zostaje zwolniony, i z energią

niższą, niż energia rezonansowa pochłaniania przez U^{238}, przechodzą do sąsiedniej bryły uranu, lub, „odbite" od grafitu, wracają do bryły wyjściowej. Takie zwolnione neutrony wywołują pękanie U^{235} i powstawanie nowych neutronów.



Schemat reakcji łańcuchowej w stosie uranowo-grafitowym w-g H. D. Smytha: Atomic Energy for Military Purposes.

Przez odpowiedni dobór kształtu i wielkości brył uranu i grafitu, tworzących stos, można wpływać na stosunek ilości neutronów, pochłanianych przez U^{238}, do ilości neutronów wybiegających z poszczególnej bryły, które po zmniejszeniu prędkości w graficie mogą być wykorzystane do następnych aktów pękania U^{235} i wytwarzania nowych neutronów. Daje to możność **regulowania** prędkości reakcji.

Stosy, zbudowane w Ameryce dla regulacji prędkości posiadają ponadto między bryłami specjalne otwory, przez które można wsuwać pręty z kadmu lub innej substancji, silnie pochłaniającej neutrony, a więc hamującej reakcję.

Pierwszy stos, zbudowany w końcu 1942 r. w tzw. Laboratorium Metalurgicznym przy uniwersytecie w Chicago rozpoczął funkcjonowanie ze znikomą mocą 0,5 wata, zaś po kilku dniach moc jego podwyższono do 200 watów.

Stos uranowy posiada jeszcze tę zaletę, że wytwarza się w nim pluton. Neutrony pochłaniane przez U^{238}, a więc stracone dla reakcji łańcuchowej, powodują właśnie powstawanie plutonu. W stosie takim cały U^{235} może być użyty jako źródło neutronów, zaś U^{238} przekształca się w pluton.

Stosy uranowe, zbudowane w końcu 1944 r. i na początku 1945 r. pod zamaskowaną nazwą Hanford Engineer Works (w stanie Waszyngton), miały na celu specjalnie produkcję plutonu. Jakkolwiek nie podano do wiadomości publicznej ilości wytwarzanego przez te stosy plutonu, to w każdym razie z danych opublikowanych w oficjalnym sprawozdaniu wynika, że mamy tu do czynienia z dzienną produkcją wynoszącą conajmniej kilkadziesiąt gramów tego pierwiastka, zaś moc stosu powinna wynosić conajmniej kilkadziesiąt tysięcy kW.

Aby uchronić się przed szkodliwym działaniem promieniotwórczym, aparaturę obsługuje się z dużej odległości przy pomocy urządzeń automatycznych.

8) Wybuchowa reakcja jądrowa.

W reakcji łańcuchowej regulowanej ilość neutronów wzrasta do pewnej określonej wartości, na której się zatrzymuje. Jeśli natomiast ilość neutronów rośnie nieograniczenie, reakcja ma charakter wybuchowy. Podczas gdy do reakcji regulowanej korzysta się z powolnych neutronów, do reakcji wybuchowej nadają się tylko neutrony szybkie.

Fakt, iż w czystym U^{235} reakcja łańcuchowa przebiega zarówno pod wpływem szybkich, jak i powolnych neutronów, kwalifikuje go jako materiał do tzw. bomby atomowej. Sprzyja tu jeszcze okoliczność, że masa krytyczna czystego U^{235} wynosi zaledwie kilka kilogramów. Uranowa bomba atomowa nie

musi zawierać czystego U^{235}, lecz w każdym razie wymaga przynajmniej usunięcia znacznej części U^{238}. Rozdział izotopów jest jednak, jak wiemy, bardzo trudny i kosztowny.

Fizyk amerykański E. O. Lawrence, wynalazca cyklotronu, wysunął myśl użycia plutonu zamiast U^{235}. Pluton tak samo jak U^{235} ulega procesowi pękania. Oddzielenie zaś plutonu od uranu, jako różnych pierwiastków chemicznych, jest znacznie łatwiejsze (choć dość trudne ze względu na ich podobieństwo chemiczne), niż oddzielenie poszczególnych izotopów uranu. Druga bomba atomowa, którą zrzucono na Nagasaki, była z plutonu.

Dopóki wybuch nie jest pożądany, materiał bomby powinien być rozdzielony na dwie oddzielne, oddalone od siebie części, każda o masie mniejszej od krytycznej, lecz w sumie przekraczające rozmiary krytyczne. W odpowiednim momencie należy obie części bardzo szybko zbliżyć do siebie, np. strzelając jedną częścią jako pociskiem w drugą, jako w cel. Przy zetknięciu obu części nastąpi wybuch, przy czym nie potrzeba specjalnego źródła neutronów dla zapoczątkowania reakcji. Wystarczą do tego celu błąkające się w atmosferze neutrony, pochodzące z promieni kosmicznych.

Przy wybuchu wyzwala się tylko część energii, gdyż bomba rozlatuje się na odłamki, zanim cała masa zdąży przereagować.

9) Perspektywy przemysłowego zastosowania energii atomowej.

a) Produkcja energii.

Praktyczne możliwości zastosowania toru i protaktynu do jądrowej reakcji łańcuchowej są małe. Warunki wywołania takiej reakcji w dość rozpowszechnionym torze są niestety mało sprzyjające, zaś w protaktynie są wprawdzie dogodne, lecz jest to pierwiastek bardzo rzadki.

Jak dotąd, najlepszym technicznym źródłem energii atomowej jest zwolniona reakcja łańcuchowa z powstawaniem plutonu. Olbrzymią ilość wydzielającego się w tym procesie ciepła, które początkowo odprowadzała woda, chłodząca stos, można wykorzystać do napędu wielkiej elektrowni na miejscu otrzymywania plutonu.

W produkcji energii elektrycznej kosztem energii atomowej pośredniczy energia cieplna. Wydajność silnika cieplnego zależy od różnicy temperatur ogrzewacza i chłodnicy. Procesy jądrowe, dające fantastycznie wysokie temperatury (dochodzące do 10 mln °C), umożliwiają osiągnięcie wydajności bliskiej 100%. Temperaturę ograniczają tu tylko warunki techniczne. Można się w tym wypadku posługiwać najnowszymi parowymi urządzeniami energotwórczymi, funkcjonującymi w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. Wymianę ciepła ze stosem uskuteczniać można przy pomocy np. stopionego bizmutu, lub sodu z potasem. Można je ogrzać w stosie do wysokiej temperatury, a następnie użyć do wytwarzania pary o wysokiej prężności.

Przeprowadzono również próby chłodzenia stosów powietrzem, które ogrzane w ten sposób, napędza turbinę.

Energię atomową na dużą skalę produkują od kilku lat 3 doświadczalne laboratoria amerykańskie: Clinton Laboratory w Oak Ridge założone przez firmę Monsanto Chemical Co., Brookhaven National Laboratory w Schnectady założone przez firmę General Electric i Argonne National Laboratory w Chicago przy tamtejszym uniwersytecie. Pierwsze z tych laboratoriów konstruuje kocioł, przeznaczony do pracy w wysokiej temperaturze.

Robert Colborn wskazuje w „Chemical Engineering", iż wielkie instalacje do produkcji energii atomowej wytrzymują kalkulację przemysłową.

T-wo Western Electric zawarło z rządem St. Zjednoczonych umowę w sprawie pokojowej eksploatacji energii atomowej.

W czasopismach angielskich ukazały się wiadomości o zamierzonej budowie w Szkocji urządzenia dostarczającego energii atomowej w wielkiej ilości.

Dużo pracuje się nad zastosowaniem energii atomowej do celów przemysłowych i komunikacyjnych w Związku Radzieckim.

Fryderyk Joliot komunikuje w „Atomes", iż we Francji zainstalowano w Le Bouchet zakład do oczyszczania uranu, a w Fort de Chatillon specjalne laboratorium do prób atomowych. W b. r. ma być zbudowany stos atomowy o mocy kilkuset kW z moderatorem w postaci ciężkiej wody i stos o mocy 10 000 kW z moderatorem grafitowym.

Produkcję energii do celów przemysłowych projektuje się również w Szwecji.

Bardzo istotną cechą procesów jądrowych jest niezmiernie wysoka koncentracja ener-

gii, co pozwoli zapewne na zastosowanie jej do celów komunikacyjnych. Przy użyciu plutonu będą prawdopodobnie możliwe stosunkowo lekkie generatory energii. Trudność ich zastosowania wynika z konieczności izolowania stosu grubym murem betonowym czy płytami ołowianymi dla ochrony przed promieniami, szkodliwymi dla zdrowia. Toteż stosy takie będą mogły znaleźć zastosowanie do napędu tylko wielkich jednostek jak np. okręty.

Energia atomowa, wyzwalana w sposób wybuchowy, może być stosowana do wielkich robót ziemnych jak kruszenie masywów górskich, przebijanie kanałów itp.

Wysokie temperatury, otrzymywane kosztem energii atomowej, wykorzysta zapewne metalurgia do otrzymywania metali w nowych postaciach, technologia chemiczna — do przeprowadzania nowych reakcji endotermicznych.

Dużą ilość szybkich neutronów we wnętrzu stosu można też wykorzystać do wywoływania tam na skalę techniczną egzotermicznych reakcji jądrowych z lekkimi pierwiastkami.

b) Sztuczne wytwarzane pierwiastków promieniotwórczych.

Stosy atomowe znajdują również zastosowanie do otrzymywania pierwiastków.

Poza promieniotwórczymi produktami pękania uranu nabierają własności promieniotwórczych także pierwiastki niepromieniotwórcze, umieszczone w stosie lub w pobliżu niego.

Silnie promieniotwórcze izotopy, powstające w stosie atomowym, mogą zastąpić do celów leczniczych miliony kilogramów radu.

Pierwiastki promieniotwórcze używane są nie tylko jako środki lecznicze, lecz również jako „tropiciele“ („tracers“) w żywych organizmach. Sól, zawierająca taki pierwiastek promieniotwórczy, pobrana przez roślinę, zwierzę lub człowieka, wywiera w dalszym ciągu działanie promieniotwórcze. Toteż przy pomocy np. licznika Geigera-Müllera można prześledzić drogę takich „znaczonych“ atomów w organizmie.

Promieniotwórcza jodyna używana jest przez lekarzy amerykańskich przy leczeniu gruczołu tarczykowego.

Zastosowanie „tropicieli“ do badania roślin uprawnych przyczyni się do rozwoju rolnictwa.

Organizacja „Manhattan District“ w St Zjednoczonych dostarcza instytutom badawczym i szpitalom promieniotwórczych izotopów różnych pierwiastków.

W sierpniu ub. r. uruchomiono w Harwell, w Anglii, stos atomowy, produkujący pierwiastki promieniotwórcze do użytku medycyny. Dla tych samych celów zbudowano stos w prowincji Ontario w Kanadzie.

Sztuczne izotopy promieniotwórcze mogą również znaleźć zastosowanie w najrozmaitszych procesach przemysłowych. W Stanach Zjednoczonych opatentowano np. niedawno metodę oznaczania fosforu w stali w trakcie jej produkcji, korzystającą z domieszki promieniotwórczego izotopu fosforu. W tym celu dodaje się do surowca o znanej zawartości fosforu niewielką określoną domieszkę promieniotwórczego izotopu. Stosunek ilości zwykłego fosforu do fosforu promieniotwórczego nie ulega zmianie w procesie hutniczym. Toteż z ilości promieniotwórczego fosforu w badanej próbce można określić szukaną zawartość fosforu.

Analogicznie dodanie określonej ilości promieniotwórczego izotopu H^3 do ropy naftowej, poddanej krakowaniu, pozwala prześledzić pewne procesy chemiczne.

Produkcja pierwiastków promieniotwórczych jest na razie prowadzona na dość małą skalę, jednak wg przewidywań amerykańskich za rok, dwa, będzie mogła całkowicie pokryć zapotrzebowanie.

Jak więc widzimy, energia atomowa znajduje coraz większe zastosowanie w najrozmaitszych dziedzinach życia praktycznego. Mamy prawo oczekiwać, iż za kilka lat wywoła ona całkowity przewrót gospodarczy.

Summary:

The author gives a general description of nuclear reactions with U, Np and Pu, explains the principle of atomic bomb and atomic pile, and also discusses the perspectives of industrial applications of atomic energy as power generation and for production of radioctive elements.

Nowości w zakresie elementów procesów technologicznych

A. Orszagh

W czasie ubiegłej wojny przemysł chemiczny stanął wobec konieczności intensyfikacji poszczególnych procesów technologicznych naskutek zawrotnego tempa produkcji. Żądano zwiększenia precyzji działania poszczególnych jednostek (np. kolumny o wysokiej zdolności frakcjonowania), z drugiej zaś strony powstanie całkiem nowych gałęzi technologii (zwłaszcza związanych z energią atomową) wymagało wprowadzenia nowych procesów.

Usilne badania naukowo techniczne doprowadziły w rezultacie do rozwinięcia nowych procesów, jak: molekularna destylacja i kondensacja, nowe sposoby ogrzewania, zastosowanie ultrawysokiej próżni, transport i przerabianie ciał stałych w stanie zawiesiny, oraz — do udoskonalenia starych.

Należy podkreślić, że nowe procesy opierają się głównie na fizycznych własnościach przerabianych ciał.

Jednym z nielicznych procesów, opartych na wykorzystaniu własności chemicznych, jest stosowany dawniej do oczyszczania wody proces wymiany jonów, który w czasie wojny znalazł szerokie zastosowanie w różnych działach technologii chemicznej.

Co do ogólnej organizacji procesów technologicznych, to rozwija się ona drogami wytkniętymi już dawniej. Rozwój ten charakteryzuje z jednej strony tendencja do przejścia z procesów periodycznych na ciągłe lub półciągłe, a z drugiej strony daleko idąca automatyzacja w dziedzinie kontroli produkcji i sterowania procesów.

Nowe osiągnięcia w dziedzinach nawet dość odległych od technologii chemicznej wpływają w różny sposób na rozwój przemysłu chemicznego. Np. obserwacje, poczynione przy konstrukcji silników i pocisków rakietowych, posłużyły do zaprojektowania nowych typów nasadek do rozpylania ciał.

Z pośród procesów, związanych z zagadnieniem energii atomowej, zostało zastosowane na skalę przemysłową rozdzielanie gazów drogą dyfuzji poprzez ścianki porowate oraz metodą dyfuzji termicznej. Procesy te, używane dawniej w skali laboratoryjnej, stosuje się obecnie do rozdzielenia izotopów uranu, wykorzystując fakt, że sześciofluorek uranu sublimuje w 56°C, izotop $U^{325}F_6$ stanowi zaledwie 0,71% mieszaniny i celem wzbogacenia jej do zawartości 99% $U^{235}F_6$ należy ustawić kaskadowo nie mniej niż 4000 dyfuzorów. Wielkie trudności sprawia tu fakt, że UF_6 niezwykle silnie działa na wszystkie niemal materiały konstrukcyjne. Dodatkowe trudności sprawiała konieczność zainstalowania kilku tysięcy pomp, utrzymanie wysokiej próżni, a jednocześnie periodyczne odprowadzanie powietrza; również wiele wysiłku wymagało sporządzenie porowatych przegród, odpowiednio trwałych na działanie chemiczne i wytrzymałych mechanicznie.

Dyfuzja termiczna znalazła dówniez zastosowanie do przedwstępnego wzbogacania w $U^{235}F_6$ mieszaniny sześciofluorków uranu przed dalszym rozdzielaniem na drodze elektromagnetycznej.

Rozdzielanie elektromagnetyczne było pierwszym wypadkiem zastosowania na skalę techniczną aparatu, który uchodził dotąd za przyrząd, mogący mieć zastosowanie jedynie w pracowni fizyki doświadczalnej i który operuje cząstkami o wielkości atomu.

Proces ten polega na zastosowaniu spektrografu masowego o olbrzymich rozmiarach do rozdzielania izotopów uranu.

Nie ulega wątpliwości, że te wspaniałe osiągnięcia technologii energii atomowej zostaną przyswojone i w innych gałęziach technologii chemicznej.

Przechodząc do znanych procesów, należy podkreślić wielki postęp w dziedzinie destylacji i rektyfikacji.

Nowoczesne kolumny superfrakcjonujące o 100 i więcej półkach wymagały rozwinięcia nowych metod obliczania kolumn i ustalenia nowych zależności pomiędzy skutecznością rozdzielania kolumny, a własnościami fizycznymi par i cieczy oraz warunkami destylacji (ciśnienie, wymiary kolumny). Zostały opracowane zagadnienia destylacji mieszanin wieloskładnikowych. Oprócz kolumn półkowych szeroko stosuje się kolumny z wypełnieniem Raschiga, przy czym wiele wysiłków zostało poczynionych dla ustale-

nia właściwego kształtu elementów Raschiga.

Nowością są kolumny z półkami ze szkła perforowanego, równie wydajne, jak z wypełnieniem ciągłym. Jeśli chodzi o sposoby destylacji, to zasługuje na uwagę wielki rozwój destylacji azeotropowej i ekstrakcyjnej (Distex process); ta ostatnia polega na dodaniu rozpuszczalnika, ułatwiającego destylację właściwego składnika. Następuje zmniejszenie ilości stopni, potrzebnych do rozdzielenia mieszaniny. Destylacja ekstrakcyjna może częściowo zastąpić destylację próżniową i pod ciśnieniem. Skuteczność destylacji wzrasta ze wzrostem stężenia rozpuszczalnika w fazie ciekłej.

Destylacja pod ciśnieniem ze sprężaniem mechanicznym par znalazła zastosowanie do oczyszczania wody morskiej na wodę do picia dla oddziałów wojska w czasie wojny z Japonią.

Destylacja molekularna, znalazła zastososowanie na skalę techniczną, do rozdzielania ciał wysokowrzących, jak pewne tłuszcze, oleje, smary, woski, smoły, zmiękczacze i produkty naftowe.

Zasada destylacji molekularnej polega na prowadzeniu procesu pod bardzo niskim ciśnieniem rzędu 1μHg, co powoduje obniżenie prężności cząstkowych gazów postronnych, a jednocześnie obniżenie temperatury wrzenia ciał destylowanych. Można bez obawy zesmolenia destylować związki o c. cząst. do 1200, tym bardziej, że czas zetknięcia z powierzchnią ogrzewaną jest b. krótki i wyraża się ułamkami sekundy. Jeden z najnowocześniejszych aparatów tego rodzaju posiada stożkowaty rotor, zamknięty w hermetycznym płaszczu, chłodzonym wodą i zaopatrzonym w pompę próżniową. Rotor, ogrzewany elektrycznie, obraca się z szybkością 5000 obr./min. Mieszaninę do rozdzielenia podaje się na środek rotora, gdzie tworzy się warstewka o grubości rzędu 0,06 mm. Lekkie frakcje parują i kondensują się na płaszczu, po którym ściekają ku dołowi. Cięższe frakcje są odrzucane siłą odśrodkową ku obwodowi rotora i odprowadzane nazewnątrz; tego rodzaju aparaty przerabiają 250 — 500 kg. surowca na godzinę.

W związku z rozwojem prac nad elektromagnetycznym i dyfuzyjnym rozdzielaniem izotopów uranu, rozwinęła się też technika wysokiej próżni rzędu od 1μ do 1mμ Hg.

Stało się to możliwe dzięki skonstruowaniu nowych pomp dyfuzyjnych o wielkiej wydajności, co znowu związane jest z syntezą nowych smarów silikonowych.

Osiągnięcia te znalazły zastosowanie w różnych działach technologii jak np. odparowanie wody z roztworu penicyliny w 30°C. pod wysoką próżnią, odwadnianie osocza krwi i wreszcie otrzymywanie czystych metali jak Zn i Mg drogą destylacji kolumnowej w ultrawysokiej próżni. Jeżeli chodzi o inne procesy oddzielania ciał, jak np. sączenie, to główny postęp na tym polu dokonał się w zakresie szerokiego zastosowania nowych materiałów sączących. Szerokie miejsce zajmują dziś w tej dziedzinie syntetyczne włókna.

Na kwasy i alkalia stosuje się włókna z polichlorku winylu. Mają one tylko tę wadę, że kurczą się i miękną w 65°C. Znacznie lepsze rezultaty daje polichlorek poliwinylidenu. Nylon jest odporny na rozpuszczalniki, natomiast działają nań kwasy. Stosuje się również polietyleny.

Materiały porowate, obok wytworów ceramicznych i porowatych metali, reprezentują dziś również porowate masy plastyczne, jak masy poliakrylowe, wyróżniające się własnościami aseptycznymi i ostatnio porowaty teflon, całkowicie odporny na działanie chemiczne i pozwalający na pracę z b. gorącymi cieczami.

Warto zaznaczyć też znaczne udoskonalenia w wyrobie siatek metalowych i blach dziurkowanych. Pozwalają one na łatwe oczyszczanie powierzchni sączącej i otworów.

Cały szereg innych materiałów znalazło też zastosowanie, jak np. antracyt, jako materiał zgranulowany i lepszy jakoby od piasku.

Do sączenia lepkich cieczy, zawierających stałe cząstki, stosuje się ziemię okrzemkową.

Z materiałów tekstylnych — szeroko stosuje się bawełnę w środowiskach obojętnych. Natomiast nasycanie włókien żywicami syntetycznymi nie przyniosło spodziewanych rezultatów; co do aparatury, to nowością jest obrotowy filtr próżniowy do ciągłego sączenia, zbudowany z dwucylindrycznych bębnów (t.zw. Synchrodrum).

Inne nowe filtry są głównie modyfikacjami dawniej stosowanych. Skonstruowano filtry do sączenia i odwadniania cieczy tyksotropowych i osadów pseudoplastycznych z

rozgarniaczami, działającymi poprzecznie lub radialnie. Notuje się również coraz szersze zastosowanie filtrów taśmowych.

Wiele uwagi poświęcono kwestiom, związanym z traktowaniem osadów przed sączeniem i wpływem tych operacji na proces sączenia. W zakresie krystalizacji głównym postępem jest wprowadzenie krystalizatorów próżniowych, co umożliwiło otrzymanie grubych osadów krystalicznych bez potrzeby uciekania się do użycia rozwiniętej powierzchni, oddającej ciepło.

Wyparowywanie nie uległo wybitniejszym zmianom poza już wzmiankowanymi, jak: odparowanie w niskiej temperaturze i wyparowywanie z rekompresją. Niemniej, nastąpiły pewne ulepszenia wyparek wielodziałowych. Ostatnio mówi się o wyparowywaniu nagrzewaniem promieniami infraczerwonymi o długości 10^4 —10^5 Å.

W zakresie absorbcji należy zaznaczyć bardzo szerokie zastosowanie aktywowanego węgla do szeregu celów. Jeżeli chodzi o adsorbcję par i gazów, to rozwinęły się pewne gałęzie o charakterze wielkoprzemysłowym. Rekuperacja rozpuszczalników drogą adsorbcji na węglu aktywnym przybrała ogromne rozmiary. I tak np. w 1943 r. w USA. odzyskano na tej drodze samego alkoholu ok. 200.000.000 litrów.

Stacje odzyskiwania rozpuszczalników dysponują potężnymi jednostkami o możności przepustowej 50.000 m³/min i odzyskiwania rozpuszczalników w ilości 25.000 kg/h z wydajnością 95%.

Na równie wielką skalę stosuje się adsorbcję na węglu do wyodrębniania benzenu z gazu koksowniczego; sprawność tego rodzaju urządzeń nie ustępuje metodom wymywania olejami. Obliczono, że w ciągu swego „życia" jeden kg. węgla wyodrębnia 175 kg. benzenu drogą kolejnych adsorbcji i wycieśniania parą wodną. Inne węglowodory z gazu świetlnego jak również z syntezy Fischer - Tropsch'a były również na wielką skalę wyodrębniane drogą adsorbcji.

Nowością jest rozdzielanie węglowodorów świetlnych metodą adsorbcji na węglu, pod wysokim ciśnieniem i w niskiej temperaturze.

Ostatnio wprowadzono t. zw. hypersobcję, polegającą na zetknięciu strumienia gazu z ruchomą warstwą węgla aktywnego, ochłodzonego do odpowiedniej temperatury. Następuje selektywna adsorbcja pewnych składników, poczym węgiel poddany zostaje działaniu pary wodnej celem desorbcji i po ochłodzeniu wraca do obiegu. Metoda ta znalazła zastosowanie przy wydzielaniu etylenu z gazów z krekingu, oddzielaniu CH_4 od wodoru i w wielu innych wypadkach.

Węgiel aktywny służy również do oczyszczania szeregu gazów przemysłowych, np. wodoru do syntez, CO_2 przed skropleniem, lub acetylenu.

Nowe zastosowanie polega na odwadnianiu powietrza. Ma to wielkie znaczenie, gdyż umożliwia kilkakrotną cyrkulację ogrzanego powietrza wewnątrz pomieszczenia, przez co zmniejszają się koszty nagrzewania. Wielkie instalacje w teatrach, szpitalach itp. przepuszczają do 3500 m³/min. powietrza.

W dziedzinie adsorbcji z roztworów węgiel aktywny znalazł szereg nowych zastosowań. Oprócz ogólnie znanego działania odbarwiającego, stosuje się obecnie aktywny węgiel do oczyszczania wody do picia. Koszt tej operacji jest bardzo niewielki i wynosi ok. 2 centów na rok, na jednego człowieka.

Oprócz tego używa się węgla aktywnego do adsorbowania i odzyskiwania różnych substancji jak np. złota z roztworu cjanków, fenoli z surowej wody pogazowej, penicyliny z jej roztworów i t.p. Można również tą drogą osiągnąć znaczne zwiększenie stężenia pewnych ciał, rozpuszczonych w wodzie, drogą adsorbcji i wymycia parą. Stężenie wzrasta od 1% do 25%. Pojawiły się również metody rozdzielania ciał ciekłych i stałych drogą selektywnej adsorbcji.

Oprócz węgla aktywnego, węgiel kostny służy głównie do odbarwiania. Do tego celu służy i ziemia Fullera, której zdolności adsorbcyjne zwiększono dzięki wprowadzeniu nowego sposobu przerabiania, a mianowicie wytłaczania pod wysokim ciśnieniem. Aktywowany boksyt i glinki są nowemi produktami o wysokich zdolnościach adsorbcji, przewyższających węgiel kostny; znajdują one głównie zastosowanie do rafinacji syropów i olejów i do oczyszczania rozpuszczalników.

Silikagel dzięki nadzwyczajnym zdolnościom chłonięcia wody jest obecnie szeroko używany do suszenia powietrza, używanego do syntez (np. Na_2O, P_2O_5), jak również do zabezpieczenia substancji wrażliwych, jak

penicylina i streptomycyna. Zabezpieczenia dokonywuje się drogą obłożenia naczynia warstwą silikagelu. W wielkich pomieszczeniach (okręty, chłodnie) dzięki stosowaniu silikagelu obniża się wilgotność powietrza i utrzymuje się ją na stałym poziomie.

Dzięki osuszeniu można otrzymać powietrze o temperaturze nasycenia parą H_2O dopiero ok. — 75°C.

Absorbcja doznała również znacznego rozwoju w ostatnich latach. Z jednej strony rozbudowano teorię pracy absorberów różnego rodzaju, a z drugiej wprowadzenie nowych materiałów konstrukcyjnych umożliwiło całkowicie nowe rozwiązanie np. absorbcji HCl w wodzie, w absorberach rurowych, co daje możność otrzymywania stężonego kwasu solnego. Innym przykładem nowoczesnego zastosowania absorbcji na wielką skalę jest oczyszczanie butadienu od C_4 węglowodorów drogą absorbcji w wodnym roztworze octanu miedzi.

Ekstrakcja rozpuszczalnikami rozwinęła się ostatnio ogromnie. Zbadano dokładnie cały szereg układów potrójnych, oznaczając ich własności fizyczne (gęstość, sp. zał., lepkość) temperatury krytyczne mieszania się i wzajemną rozpuszczalność, jak również wpływ pH. Użycie odpowiednich składników zapewnia rozpuszczalność innych, normalnie nie mieszających się substancji. I tak dodatek 20% oleinianu sodu powoduje wzajemną rozpuszczalność w każdym stosunku i w pokojowej temperaturze glikolu propylenowego z benzenem. Z drugiej strony, dodatek odpowiedniego rozpuszczalnika może spowodować wytrącenie się fazy stałej, tzw. krystalizację ekstrakcyjną. Szczytem techniki w tej dziedzinie jest przemysłowa metoda rozdzielania kwasów tłuszczowych, (metoda Emersol).

Również i w zastosowaniu do wodnych roztworów soli nieorganicznych sposób ten znalazł szerokie zastosowanie. Organiczne rozpuszczalniki powodują wytrącanie się soli. Np. przy użyciu alkoholu otrzymuje się siarczan glinu wolny od żelaza.

Interesującą sprawą jest możliwość rozdzielenia substancji, tworzących mieszaniny eutektyczne, przez krystalizację z dwuskładnikowej mieszaniny wobec odpowiedniego rozpuszczalnika. Postępowanie to jest analogiczne do destylacji azeotropowej.

Dzięki użyciu odpowiednich rozpuszczalników, można osiągnąć rozdzielenie związków, różniących się stopniem nasycenia lub polarności. Użycie t. zw. roztworów hydrotropowych (sole obojętne kwasów organicznych wysoko cząsteczkowych) ułatwia rozpuszczanie wielu związków organicznych. Zastosowanie ekstrakcji jest obecnie b. szerokie, np. w przemyśle naftowym do otrzymywania olejów smarnych i wosków. Przemysł tłuszczowy pracuje dziś głównie metodami ekstrakcji.

W dziedzinie produkcji antybiotyków (penicylina, streptomycyna) stosuje się wyodrębnianie drogą ekstrakcji. Również i inne gałęzie przemysłu chemicznego stosują te metody. Produkty suchej destylacji drzewa utleniania węgla na kwasy polikarboksylowe, kwas mlekowy z roztworów po fermentacji —wyodrębnia się drogą ekstrakcji.

Ciekawym przykładem zastosowania tego procesu jest oczyszczanie sody kaustycznej od domieszek NaCl i chlorków drogą ekstrakcji 90% roztworem ciekłego amoniaku. Również i H_2O_2, otrzymaną metodą antrachinonową, wyodrębniano drogą ekstrakcji wodą. Ostatnio oddziela się rozpuszczalny kwas krzemowy od krzemianów sodu przez wymywanie z kwaśnych roztworów organicznymi rozpuszczalnikami.

Omawiając zagadnienie flotacji, należy stwierdzić wielki rozwój flotacji niemetalicznej, np. flotacja cementu, fluszpatu, grafitu, fosfatów. Wprowadzone zostały nowe środki flotujące, głównie aminy aromatyczne i alifatyczne. Obecnie prowadzi się procesy jednoczesnej flotacji kilku składników z zawracaniem odfiltrowanej cieczy. Ciekawym procesem jest flotacja mieszaniny krystalicznych NaCl i KCl zapomocą amin aromatycznych.

Surowiec wyjściowy zawiera 67% NaCl i 33% KCl. Po flotacji otrzymuje się 85—90% chlorek potasu. Inne metody rozdzielania substancji poczyniły również pewne postępy. W procesie odstawania zwrócono uwagę na uprzednie przeprowadzenie flokulacji. W pewnych razach flokulator stanowi osobny aparat jak np. w wykonaniu firmy Dorra t. zw. „Klariflokulator" z innych aparatów zasługuje na uwagę ciekawy typ klasyfikatora - spirala Humphrey'a.

Rozdzielanie drogą odwirowania oprócz ogólnych postępów, jak skuteczność rozdzielenia, niezmienność rozdzielania przy zmiennym składzie dopływającej cieczy i t.p., ce-

chuje wprowadzanie do przemysłu coraz częściej wirówek o ciągłym działaniu. Skonstruowano również wirówkę, która pozwala na rozdzielanie trzech faz.

W dziedzinie suszenia zostały wprowadzone zupełnie nowe metody. Dla suszenia substancji nie wytrzymujących podwyższonej temperatury stosuje się sublimację próżniową, sposób ten był już wzmiankowany i znajduje zastosowanie przy suszeniu penicyliny (wodnych roztworów) w niskiej temperaturze.

Suszenie drogą nagrzewania promieniami ultraczerwonymi znajduje zastosowanie tam, gdzie chodzi o intensywne ogrzanie powierzchni; stosuje się je do suszenia lakierów, a ostatnio z pełnym powodzeniem znalazło zastosowanie w przemyśle ceramicznym.

Inny rodzaj — to suszenie drogą ogrzewania dielektrycznego. Posiada ono tę zaletę, że pozwala na ogrzanie dowolnego punktu bez konieczności dyfuzji ciepła z otoczenia. Jeżeli chodzi o suszenie drogą konwekcji, to współczesne suszarnie cechuje przede wszystkim tendencja do prowadzenia procesu w sposób ciągły oraz pneumatycznego przesyłania materiałów. Główne typy suszarni są budowane w formie cylindrów lub bębnów obrotowych. Rozpowszechnia się używanie próżni. Ciekawym sposobem suszenia jest ekstrakcja wody rozpuszczalnikami (suszenie drzewa).

Rozdrabnianie materiałów cechuje szerokie zastosowanie wysokich młynów kulowych z odsiewaniem i zawracaniem materiału oraz młynów, działających na zasadzie wykorzystania energii strumienia materiału. Typowym aparatem tego rodzaju jest „Micronizer“ („Atomizer“), przedstawiający ciekawą kombinację wykorzystania energii płynu do subtelnego rozdrobnienia zawieszonych w nim cząstek ciała stałego.

W dziedzinie transportu materiałów należy wymienić t. zw. fluid process, polegający na zawieszeniu ciała stałego w gazie w formie aerozolu, co osiąga się drogą przedmuchiwania gazu lub pary poprzez warstwę drobno sproszkowanego ciała stałego. Powstały strumień aerozolu można przy użyciu odpowiedniej aparatury prowadzić w dowolnym kierunku i, co jest ważne, strumień zachowuje jednorodność swych własności.

Zostały wprowadzone nowe rodzaje pomp dla roztopionych soli o c. wł. do 1,75 g/cm^3. Pompy te pracują w temperaturze do 450°C — wydajność ich sięga 65000 l/min, wysokość tłoczenia — 15 m. Opracowane zostały pompy do cieczy w bliskości ich temperatur wrzenia oraz, w związku z pracami nad rozdzieleniem izotopów uranu, pompy z materiałów wysoce odpornych na korozję. Znane są również pompy, pracujące w temperaturze do 550°C. Przykładem pomp wysoko ciśnieniowych może być 54-stopniowa, pionowa pompa o wydajności 50 l/min, a rozwijająca ciśnienie ok. 80 at.

Nowe ulepszenia w dziedzinie kompresorów wniosło zastosowanie turbiny gazowej. Umożliwia ono wykorzystanie ciśnienia gazów odlotowych z różnych procesów technologicznych. Np. w procesie krekingu metodą Houdry potrzeba wiele sprężonego powietrza, a jednocześnie powstaje dużo gorących gazów do wykorzystania przez turbinę. Pewną nowością konstrukcyjną jest kompresor Elliot-Lysholm z elementem sprężającym, złożonym z dwu powierzchni śrubowych. O dyfuzyjnych pompach próżniowych była już mowa.

Jeśli chodzi o ciała stałe, to wprowadzono ciekawy sposób wyładowywania ciał sypkich drogą wywoływania rytmicznych wstrząsów (1000 cyklów/min) wprowadzenie ruchomej szufli na kołach pozwala naładować 56 tonowy wagon, w ciągu 15 minut. Organizacja procesu ładowania osiągnęła swój szczyt automatyzacji w t. zw. ładowaniu bębnowym. Proces ten polega na wypełnianiu danym materiałem 200 litrowych bębnów stalowych. Główną częścią składową jest spiralny przesyłacz, po którym bębny posuwają się pod działaniem siły ciężkości. Ładowanie i ważenie odbywa się automatycznie. Ostatnio zastosowano komórki fotoelektryczne do kontroli ważenia. Wagi elektryczne rozważają automatycznie penicylinę w dozach 40 mg. z dokładnością do 2%.

Rozwój aparatury i zwiększenie precyzyjności procesów, jak również daleko idące tendencje automatyzacji spowodowały ogromne postępy w budowie przyrządów kontrolnych i pomiarowych. Ten dział cechuje wprowadzenie przyrządów pomiarowych opartych na zastosowaniu elektroniki, wypierając coraz bardziej urządzenia mechaniczne. Wprowadzono też do przemysłu manometry Knudse

ra, Mc. Leoda i Piranyi, a to w związku z wprowadzeniem wysokiej próżni.

Szerokie zastosowanie w przemyśle znalazły również przyrządy, używane dawniej tylko w pracowniach naukowych, jak polarograf, fotometr i wiele innych aparatów precyzyjnych.

Literatura

1. Chimiczeskaja Promyszlennost Nr. 1. 1946.
2. Ind. a Eng. Chemistry January 1947.
3. Ind. a Eng. Chemistry April 1947.
4. Plastics, June 1947.
5. Industrial Chemist, May 1947.
8. Przemysł Chemiczny — sierpień 1947.
9. Wiadomości Chemiczne — wrzesień 1947.

S u m m a r y:

A short review of several technological process units for the period of the last years.

Wpływ metod badawczych na rozwój nauki i techniki.

Dr. S. Hempel

Rozwój dzisiejszej nauki i techniki uwarunkowany jest przede wszystkim rozwojem i udoskonaleniem metod badawczych.

Dotychczas każdy dział nauki miał swoiste metody, którymi posługiwał się w swych pracach badawczych. Obecnie następuje uogólnienie metod. Metoda określania stężenia jonów wodorowych jest stosowana zarówno przez chemików naukowców jak i w medycynie, rolnictwie i w przemyśle chemicznym. Metoda sedymentacyjna, ultracentryfugalna ma szerokie zastosowanie przy określaniu ciężarów molekularnych tak w chemii plastyków, przemyśle celulozowym, jak w medycynie. Naliczyć można około dwudziestu metod, które są narzędziami nowoczesnej nauki, a chemii w szczególności. Właśnie przy pomocy tych metod chemicy dokonywują nowych odkryć. Dlatego należy je tu wymienić:

1. Analiza termiczna
2. Analiza promieniami X
3. Analiza sedymentacyjna
4. Analiza spektroskopowa
5. Mikroskop polaryzacyjny
6. Mikroskop elektronowy
7. Metoda trasowania radioaktywnymi pierwiastkami
8. Spektroskopia podczerwona
9. Spektroskopia Ramana
10. Spektroskopia masy
11. Pomiary elastyczności
12. Pomiary dyfuzji
13. Elektroforeza
14. Podwójna refrakcja substancji w przepływie
15. Analiza adsorbcyjna
16. Pomiary dipolowe
17. Ultrakrótkie fale
18. Trasowanie izotopami
19. Trasowanie izotopami ciężkimi
20. Polarografia.

Prawie wszystkie wyliczone tu metody znajdują zastosowanie zarówno w technicznych pracach badawczych, jak i w samej produkcji fabrycznej.

Z przedstawionej tu ważności nowoczesnych metod należy wyprowadzić bardzo ważny wniosek. Do rozwoju u nas nowoczesnych metod produkcji chemicznej niezbędni są chemicy, obeznani z nowoczesnymi metodami badawczymi. Dlatego przy szkoleniu chemików w Stow. Inż. i Techn. należy przede wszystkim położyć nacisk na zaznajomienie z nowoczesnymi metodami badawczymi. Dotąd prawie ogólnie pracuje się dawnymi metodami.

Przeoczeniem było przy układaniu programu wykładów Stowarzyszenia pominięcie zaznajomienia z metodami, a ograniczenie się

głównie do nowości teoretycznych, może bardzo ciekawych, ale faktycznie nie podnoszących naszych prac badawczych.

Zwiedzając zagraniczne laboratoria chemiczne, wszędzie można stwierdzić przede wszystkim wysoki poziom metod. Nie ruszymy naszych prac badawczych na tory rozwojowe, dopóki nie opanujemy metod nowoczesnych.

S u m m a r y:

New research methods contributed more to the development of technical sciences than general theories and hypothesis. That is why scientific workers and technologists should know these latest research methods.

Analityczne zastosowanie się kwasu podchlorawego

T. Janik

Z powodu różnego zachowania się wobec substancji organicznych kwasu podchlorawego z jednej a chloru, względnie wody chlorowej lub podchlorynów z drugiej strony, wskazanym jest krótko zebrać dotychczasowe osiągnięcia w tej dziedzinie.

Koniecznym jest to chociażby z tego powodu, że związki te są dotychczas mało znane. Z naszych doświadczeń okazuje się, że nie można reakcji wolnego chloru i podchlorynów uważać za równoznaczne z reakcją kwasu podchlorawego. W literaturze spotykamy podchloryny, jako sole kwasu podchlorawego z zasadowo reagującymi substancjami, a więc alkaliami lub wodorotlenkami metali. Przy działaniu silniejszych kwasów na podchloryny musiałby więc powstać wolny kwas podchlorawy. Według wyników naszych doświadczeń powstaje jednak przy tym wolny chlor, który w stosunku do organicznych substancji zachowuje się inaczej, niż kwas podchlorawy, rozkładający się przez utlenienie, podczas gdy chlor wolny, a zatym i podchloryny + kwasy, wywierają na połączenia węglowodorowe swoje działanie chlorujące.

W stosunku do nieorganicznych połączeń zachodzą również różnice w reakcji tychże, które pouczają nas, czy w danym roztworze znajduje się chlor wolny, podchloryny, czy kwas podchlorawy.

Dla oznaczenia tych połączeń bierzemy pod uwagę reakcję wolnego chloru, podchlorynów względnie kwasu podchlorawego w stosunku do:

1) jodku potasu i tiosiarczanów w kwaśnym roztworze z oznaczeniem zasadowości.
2) samego tiosiarczanu:
   a) z bezpośrednio po tym następującym oznaczeniem całkowitego chloru wg. Volharda;
   b) z oznaczeniem siarczanów, powstałych z tiosiarczanów.
3) amoniaku i dwutlenku siarki z oznaczeniem chloru.

Przebieg analizy:

1a) Jodek potasu i tiosiarczan:

Odmierzoną ilość nieznanego roztworu (10 ccm) zadajemy 25 ccm n/10 kwasu solnego i 10 ccm 5% jodku potasu. Wytrącony jod miareczkujemy n/10 tiosiarczanem sodu aż do odbarwienia. Zużycie tiosiarczanu w ccm wskazuje nam wartość utlenienia.

Niżej podane są równania, z których wynika, w jaki sposób przebiega wymiana tych różnych połączeń (dla uproszczenia — bez uwzględnienia dodawanych kwasów):

a) **chlor wolny (woda chlorowa):**

$$Cl_2+2KJ=2KCl+J_2$$
$$J_2+2Na_2S_2O_3 = 2NaJ+Na_2S_4O_6$$

b) **kwas podchlorawy:**

$$HOCl+2KJ = KCl+KOH+J_2$$
$$J_2+2Na_2S_2O_3 = 2NaJ+Na_2S_4O_6$$

c) **podchloryny:**

$$J_2+2Na_2S_2O_3 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$$
$$NaOCl+2KJ+H_2O = KCl+NaOH+KOH+J_2$$

Wobec powyższego wg. równania: a) reagują 2 atomy chloru z dwoma drobinami tiosiarczanu, wg. równania b) i c) jeden atom chloru z dwoma drobinami tiosiarczanu.

1b) Zużycie kwasu:

By reakcję przy b) i c) ukończyć, trzeba zastosować dodawanie kwasu, ponieważ przy punkcie b) powstaje drobina wodoro-

tlenku zasady, a przy c) dwie drobiny, zaś reakcja w obecności alkalii przebiegałaby odwrotnie, tzn. z prawej na lewo.

Po odpędzeniu z roztworu znajdującego się tam ew. jeszcze CO_2, (przewietrzenie lub gotowanie próby (miareczkujemy kwas solny (25 ccm n/10) n/10 ługiem sodowym, przy użyciu indykatora, którego wykładnik stężenia jonów wodorowych leży między 4 a 4,4. Z otrzymanego wyniku można wnioskować o badanym połączeniu.

O ile w roztworze znajduje się chlor wolny, zużycie kwasu solnego będzie się równało O, a do neutralizacji spotrzebujemy 25 ccm n/10 NaOH. Przy kwasie podchlorawym zużycie kwasu solnego jest o połowę mniejsze od ilości zużytego do miareczkowania n/10 tiosiarczanu, podczas gdy przy podchlorynach te ilości są równe.

		zużycie tiosiarczanu	zużycie kwasu solnego
1	chlor wolny	a	o
2	kwas podchlorawy	a	a/2
3	podchloryny	a	a

2) **Miareczkowanie tiosiarczanem sodu:**

Oznaczoną ilość badanego roztworu (10,20 lub 50 ccm) miareczkujemy n/10 roztworem tiosiarczanu (bez użycia kwasu i jodku potasu). Dla oznaczenia całkowitej zawartości chloru wg Volharda miareczkowaną próbę zakwaszamy rozcieńczonym kwasem azotowym. Przy oznaczeniu chloru okazało się wskazanym dodać do zakwaszonego roztworu najpierw 2 ccm n/10 rozczynu rodanku amonu i indykatora ($FeNH_4(SO_4)_2 . 12H_2O$. Następnie dolewa się w nadmiarze n/10 azotanu srebra, notuje się ilość ccm i miareczkuje spowrotem n/10 rozczynem rodanku amonu, aż do czerwonego zabarwienia rodanku żelaza, które powinno utrzymać się przez 10 min., co wskazuje na zakończenie powrotnego miareczkowania.

Obliczenie: zużycie n/10 odczynu rodanku = b, zużycie n/10 odczynu azotanu srebra = a.

Całkowita ilość chloru odpowiada stosunkowi: a — (b+2) ccm n/10 $AgNO_3$.

Przykład: zużyto 2 ccm n/10 rodanku amonu, następnie 25 ccm n/10 azotanu srebra i 9 ccm n/10 rodanku amonu do odmiareczkowania; zużycie n/10 azotanu srebra = 25 — (9 + 2) = 25 — 11 = 14 ccm.

Dodanie przy powyższym badaniu małej ilości rodanku przed dodaniem azotanu srebra jest bardzo wskazanym, ponieważ już przy najmniejszej ilości nadmiaru tiosiarczanu (1 kropla n/10 roztworu za dużo) przy wlaniu azotanu srebra powstaje brudnoszary do czarnego osad, który nie wpływa na miareczkowanie, jednak bardzo przeszkadza przy ocenie czerwonego zabarwienia rodanku żelaza.

Z licznych doświadczeń z wodą chlorową, kwasem podchlorawym i podchlorynami wynika, że połączenia tych związków przebiegają następująco:

a) chlor wolny (woda chlorowa).

$$4\ Cl_2 + Na_2S_2O_3 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8\ HCl$$

b) kwas podchlorawy

$$4\ HOCl + Na_2S_2O_3 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4\ HCl$$

c) podchloryny.

$$2\ NaOCl + Na_2S_2O_3 + 2\ NaOH = Na_2SO_4 + 2\ NaCl + Na_2SO_2 + H_2O$$

Dla sprawdzenia słuszności równań a — c oznacza się jeszcze powstały z miareczkowania tiosiarczanem sodu kwas siarkowy względnie ilość SO_4.

Oznaczanie siarczanów:

Ściśle oznaczoną ilość roztworu zadajemy tiosiarczanem i dodajemy 200 cm rozczynu benzydyny, który sporządzony jest wg niżej podanego przepisu. Powstaje przy tym w zimnych wodnych rozczynach trudno rozpuszczalny siarczan benzydyny, który odsączamy, przy czym uważamy, by osad na bibule całkowicie nie wysechł. Osad ten następnie lekko przepłukujemy wodą i wkładamy razem ze sączkiem do kolby. Po dodaniu wody gotujemy, przy czym siarczan benzydyny rozpada się na benzydynę i wolny H_2SO_4. Ilość powstałego kwasu oznacza się

przez miareczkowanie n/10 ługiem sodowym. Jako wskaźnika używamy fenolftaleiny. 1 ccm n/10 NaOH odpowiada 4,8 mg SO_4.

Sporządzenie rozczynu benzydyny:

20 g zasady benzydyny = 261,5 g chlorowodorku benzydyny. Rozpuszcza się w 250 ccm skoncentrowanego kwasu solnego i dopełnia się do 1 litra wodą. Rozczyn ten jest rozczynem podstawowym. Do sporządzenia roztworu do badania używa się 20 ccm tego roztworu i rozcieńcza się wodą destylowaną do 200 ccm.

3) Oznaczenie całkowitej zawartości chloru amoniakiem i kwasem siarkowym.

Do oznaczenia całkowitej zawartości chloru może służyć jeszcze następujące badanie: odmierzoną ilość badanego roztworu zadajemy 3 ccm 25% amoniaku i kilkoma kroplami nasyconego rozczynu kwasu siarkawego (przygotowanego przez wprowadzenie dwutlenku siarki do wody). Gotuje się do zniknięcia zapachu amoniaku i kwasu siarkawego, dodaje się kilka kropli wody utlenionej i miareczkuje się chlor wg Volharda zwykłym sposobem (zakwaszenie, dodanie n/10 azotanu srebra, miareczkowanie rodankiem amonu w obecności siarczanu żelaza do czerwonego zabarwienia).

Niżej podana tabela przedstawia nam całkowity przebieg reakcji:

Połączenie	Wartość utleniająca, miareczkowanie $Na_2S_2O_3$	Zasadowość zużycie HCl	Badanie miareczkowe tiosiarczanem	Chlor całkowity	Oznaczenie SO_4
Podchloryny	a	0	$\frac{a}{8}$	a	$\frac{a}{2}$
Chlor wolny (woda chlorowa)	a	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{8}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$
Kwas podchlorawy	a	a	$\frac{a}{4}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a}{2}$

W ten sposób można bezpośrednio wnioskować o rodzaju badanej substancji.

Literatura:

Berl Lunge: Chemisch - technische. Untersuchungsmethoden.

S u m m a r y:

How to distinguish hypochlorous acid from its salts and free chlorine. KJ and $Na_2S_2O_3$ were used in the analysis.

DZIAŁ DYSKUSYJNY

O racjonalną statystykę chemiczną

Inż. T. Zamoyski

Statystyka jednorodnych działów produkcji jest sprawą stosunkowo prostą. Takie gałęzie gospodarstwa, jak kopalnictwo węgla czy soli, wytwórczość cementu czy stali, przędzalnictwo czy tkactwo — nie nasuwają nam ogół wątpliwości i stanowią wdzięczny temat zestawień statystycznych, będących podstawą analizy zjawisk przeszłych i jednym z ważnych elementów planowania na przyszłość. Rzecz komplikuje się już w przemyśle przetwórczym, wytwarzającym artykuły głębiej uszlachetniane, jak np. przemysł metalowo-przetwórczy, lub elektrotechniczny, nabiera zaś cech zadania trudnego w przemyśle chemicznym. W obecnym stanie rozwoju polski przemysł chemiczny produkuje około 7.000 indywidualnych artykułów, a w krajach wysoko uprzemysłowionych ilość ta jest

rzędu wielu dziesiątków tysięcy. Jest nie do pomyślenia, aby publikowana statystyka mogła objąć je wszystkie, co zresztą nie byłoby ani potrzebne, ani celowe. Przeciwnie, wprowadzałoby to zamieszanie i nie dawało żadnego poglądu na całokształt przemysłu chemicznego, lub jego znaczenie w zespole innych składników gospodarki narodowej. Niezbędne staje się natomiast statystyczne ujęcie pewnych artykułów chemicznych, które są charakterystyczne dla przemysłu chemicznego, stanowiąc istotny jego rdzeń. Artykuły takie nazywane są zazwyczaj kluczowymi.

Pierwszym przeto zadaniem jest dokonanie wyboru kilku lub kilkunastu artykułów, które mogą być uznane za kluczowe dla przemysłu chemicznego. Aczkolwiek — najogólniej biorą — mamy wyczucie, jakie to mianowicie towary chemiczne zaliczone być powinny do pozycji kluczowych, to jednak precyzja i jednoznaczność tego pojęcia nie zostały jeszcze osiągnięte. Sprawa nadaje się przeto do dyskusji i uzgodnienia, może nawet w trybie międzynarodowym, a wówczas stanowić powinna przedmiot odpowiedniej kowencji o charakterze międzypaństwowym. Należy ustalić przede wszystkim listę artykułów chemicznych, których statystyki produkcji byłyby ogłaszane przez kraje, ujawniające te dane — celem umożliwienia ich wzajemnego zestawiania i porównywania. Równolegle trzeba ujednostajnić metodykę statystyczną dla przemysłu chemicznego, celem publikowania danych jednakowego rzędu i typu.

Wybór produktów kluczowych musi być dokonany z uwzględnieniem różnic strukturalnych przemysłu chemicznego w różnych krajach. Wobec tego należy podzielić artykuły chemiczne na dwie grupy:

1) Produkty wspólne w statystykach wszystkich krajów,

2) Produkty charakterystyczne tylko dla jednego kraju.

Istnieją bowiem towary, nie mające bynajmniej kluczowego powszechnie charakteru, tak jednak znamienne dla danego indywidualnego kraju, że pominięcie ich w statystyce dawałoby obraz niekompletny, lub — co gorsza — skażony. Tak np., francuski przemysł chemiczny powinien uwzględniać w swojej statystyce specyfiki farmaceutyczne oraz olejki pachnące, które mogą nie figurować w zestawieniach dotyczących innych krajów. Wśród danych produkcyjnych, ogłaszanych jako charakterystyczne dla przemysłu brytyjskiego, pojawiła się od niedawna nowa pozycja, bardzo znamienna pod kątem widzenia nowoczesnego poglądu na prezentację kluczowych wskaźników gospodarczych: jest nią produkcja penicyliny. Do niedawna jeszcze nie istniejąca w skali fabrycznej, uznana została obecnie za jedną z istotnych dla brytyjskiego przemysłu chemicznego. Polska statystyka chemiczna nie może opuścić choćby bieli cynkowej i litoponu, powszechnie i od dawna znanych na rynkach światowych, jako produkt polskiego eksportu chemicznego.

Zatrzymując się nad pierwszą grupą produktów, wspólnych statystyce wszystkich krajów, ustalić możemy, że nie powinna być ona nazbyt liczna. Chodzi bowiem o najważniejsze wskaźniki, charakteryzujące stan i dynamikę rozwojową produkcji chemicznej. Cel ten może być osiągnięty tylko wówczas, gdy operować będziemy zespołem danych, możliwym do łatwego opanowania, trafnego porównywania i sprawnego nimi operowania. Kwas siarkowy, soda amoniakalna i kaustyczna, nawozy fosforowe, związki azotowe i karbid powinny znaleźć się w zespole związków nieorganicznych. Są to bowiem albo produkty, które warunkują sobą rozwój całych łańcuchów przemian technologiczno-chemicznych (kwas siarkowy i soda), albo artykuły niezbędne w nowoczesnych metodach uprawy ziemi (nawozy sztuczne), albo stanowiące wykładnik postępu chemiczno-technicznego (syntetyczne związki azotowe), albo wreszcie będące ogniwem przejściowym od prostych połączeń węglowych do produktów wielkiej syntezy organicznej (karbid).

Rzecz jednak komplikuje się, gdy przejść na teren przemysłu organicznego. Bezspornie, wciąż jeszcze najważniejszy, wyjściowy punkt wielkiej syntezy organicznej — smoła węglowa — zasługuje na wydzielenie i odrębne opracowanie statystyczne. Brak bowiem lub obfitość tego cennego surowca chemicznego decyduje o rozwoju wielkiego przemysłu organicznego. Aczkolwiek głównym źródłem smoły węglowej są koksownie, to jednak dla całości obrazu niezbędne jest podawanie liczb produkcyjnych, odnoszących

się zarówno do koksowni, jak do gazowni, generatorni i wytlewni.

Problemat, jaki się z kolei nasuwa, to sprawa statystycznego podejścia do produktów destylacji smoły węglowej i dalszego ich przerobu — półproduktów organicznych. Ominięcie tego ogniwa nie jest możliwe, stanowi ono bowiem znamię struktury przemysłu organicznego. Mogą istnieć kraje, wytwarzające zarówno węglową smołę surową, jak barwniki (zwłaszcza prostsze), lecz nie posiadające pośrednich ogniw produkcji: eksportują one smołę surową, importując natomiast półprodukty organiczne, które drogą mało skomplikowanych końcowych operacji chemicznych przerabiają na ostateczny produkt — barwniki. Taką strukturę miał w pewnym przedwojennym okresie swego rozwoju przemysł organiczny w Polsce. Statystyka kluczowych zjawisk przemysłowych powinna dawać jasną odpowiedź na pytanie, w jakim stanie rozwoju znajduje się przemysł syntetyczno - organiczny, oparty na smole węglowej. Pozycją, odpowiadającą tak sformułowanemu zadaniu, jest chlorobenzen. Stanowiąc produkt chlorowania benzenu, daje też pośrednie wskazówki o chlorze i benzenie. Nadewszystko jednak jest kluczowym półproduktem — zarówno w fabrykacji poważnej grupy barwników, jak w łańcuchu dalszych przemian chemicznych, prowadzących poprzez fenol do dużej grupy środków leczniczych (kwas salicylowy i jego pochodne), do mas plastycznych (typu bakelitów) oraz współczesnych włókien syntetycznych. Podawane niekiedy dane sumaryczne, obejmujące całkowity tonaż półproduktów, powinny być zarzucone w nowoczesnej statystyce, nie dają bowiem jasnego obrazu całości, zwłaszcza, że samo pojęcie „półproduktów organicznych" nie jest dostatecznie sprecyzowane. W skali zaś międzynarodowej może być przyczyną wielu nieporozumień, gdyż prowadzi do porównywania zestawień, obejmujących różne dane w różnych krajach. Sytuacji takiej można uniknąć drogą zatrzymania się na jednym określonym, a charakterystycznym półprodukcie, jakim jest chlorobenzen.

Z pośród produktów gotowych wielkiej syntezy organicznej niezbędne jest uwzględnienie barwników. Grupy tej nie trzeba dla celów statystycznych rozbijać już dalej, według typów barwników, gdyż tonaż ogólny jest wystarczającą charakterystyką tego działu produkcji.

Podobnie nie należy rozczłonkowywać liczb produkcji mas plastycznych, rozumiejąc pod tym pojęciem ostateczny produkt procesów chemicznych syntezy mas plastycznych, nie zaś dane odnoszące się do ich mechanicznej dalszej przeróbki na wyroby gotowe do bezpośredniego użytku.

W ten sposób statystyka produktów chemicznych, wspólna wszystkim krajom, objęłaby następujące produkcje:

1) kwas siarkowy,
2) soda amoniakalna,
3) soda kaustyczna,
4) nawozy fosforowe,
5) związki azotowe,
6) karbid,
7) smoła węglowa surowa,
8) chlorobenzen,
9) barwniki,
10) masy plastyczne.

Zestawienie powyższe nie zawiera mydła, chociaż przywykliśmy je widzieć w polskich statystykach chemicznych. Przyczyną pominięcia jest zarówno fakt, że w wielu krajach przerób tłuszczów nie jest zaliczany do przemysłu chemicznego, jak okoliczność, że mydło nie jest bynajmniej typowym artykułem chemicznym, stanowiąc natomiast pokazowy niemal przykład artykułów konsumcyjnych powszechnego użytku.

Zestawienie tych 10-ciu produktów chemicznych nie może mieć charakteru statycznego. Z biegiem czasu może się okazać, że niektóre artykuły przestały być kluczowymi, inne zaś — może dziś nawet mało znane — nabrały cech kluczowości.

Dlatego też należałoby co parę lat poddawać rewizji wybrane produkty, pod warunkiem wszakże, aby ich ilość nie przekroczyła ustalonej liczby.

We wszelkich danych statystycznych, a zwłaszcza takich, które stanowić mają przedmiot badań w skali międzynarodowej, obowiązywać musi jednoznaczność pojęć i wzajemna porównywalność liczb.

Należy przeto pod tym kątem widzenia zbadać wyszczególnione wyżej pozycje. Nie ulega wątpliwości, że soda, karbid, smoła węglowa, chlorobenzen, barwniki i masy plastyczne są określonymi artykułami, których wytwórczość określana będzie w tonach produktu. Należy natomiast ustalić, jak ze

względów celowości najtrafniej jest podawać dane statystyczne, dotyczące kwasu siarkowego, nawozów fosforowych i związków azotowych. Powszechnie przyjęto już dzisiaj oznaczenie liczb produkcji kwasu siarkowego w przeliczeniu na kwas 100%-wy i nie ma przyczyn powracania do przedwojennej praktyki kalkulowania produkcji kwasu w 50° Bé, lub 66° Bé, co stosowano w statystykach niektórych krajów. Nawozy fosforowe najsłuszniej jest przeliczać na zawartość P_2O_5, gdyż na rynku spotyka się superfosfat zarówno 16% jak 18%, ponadto zaś rozmaite inne nawozy fosforowe i mieszanki nawozowe o nieujawnionej procentowości. Wreszcie produkcję związków azotowych podawać należy w tonach azotu związanego, nie zaś w tonach produktu — z przyczyn różnej zawartości azotu w różnych produktach. Statystyka związków azotowych musi być kompletna, to znaczy obejmować zarówno produkty syntetyczne, jak otrzymywane przy destylacji węgla.

Należy wreszcie generalnie zwrócić uwagę, aby nie podawać parokrotnie tych samych danych, a przynajmniej omówić jasno tę sprawę.

Rzecz to szczególnie ważna, gdy określony produkt jest umieszczany na rynku w formie towaru handlowego, prócz tego zaś służy do dalszego przerobu, np. karbid. Nie wolno podawać wówczas liczb statystycznych bez wyjaśnienia, czy odnoszą się one do całości produkcji, czy też z wyłączeniem tej jej części, która jest przerabiana dalej na inne produkty chemiczne.

Uwzględniając wszystkie powyższe przesłanki, zestawienie powszechnej statystyki produktów chemicznych przedstawia się jak następuje:

1) kwas siarkowy, w przeliczeniu na kwas 100%-wy w to.
2) soda amoniakalna, w to.
3) soda kaustyczna, w to.
4) nawozy fosforowe, w to. P_2O_5.
5) związki azotowe, w to. N_2.
6) karbid (z wyłączeniem przezn. do przerobu na azotniak), w to.
7) smoła węglowa surowa (ze wszystkich źródeł), w to.
8) chlorobenzen, w to.
9) syntetyczne barwniki organiczne, w to.
10) masy plastyczne (wszelkie) w to.

W specyficznych warunkach poszczególnych krajów, powyższa statystyka powszechna powinna być uzupełniona danymi o produkcji artykułów, charakterystycznych dla danego kraju. Ilość ich nie powinna być zbyt wielka, w każdym zaś razie nie większa od liczby produktów, przyjętej do generalnej części statystyki. W krajach przeto, posiadających najbardziej rozwinięty przemysł chemiczny, ilość ogólna artykułów chemicznych objętych statystyką nie będzie przekraczała dwudziestu; w krajach o słabo rozwiniętym przemyśle chemicznym — dodatkowe dane statystyczne albo wogóle nie będą uwzględnione, albo będzie ich zaledwie parę.

Dla Polski — w obecnym stanie rozwoju przemysłu chemicznego — wydaje się trafne uwzględnienie następujących produktów:

11) minia i glejta ołowiana, w to. produktu,
12) biel cynkowa i litopon, w to. produktu,
13) terpentyna, w to. produktu.

Minia i glejta oraz biel cynkowa i litopon są naszymi typowymi artykułami eksportowymi, znanymi od dawna na rynkach światowych; terpentyna jest produktem rozwiniętego u nas i charakterystycznego dla Polski chemicznego przerobu drewna iglastego, stanowiąc również artykuł eksportowy. Wszystkie te przetwory opierają się o nasze własne bogactwa naturalne, nie wymagają przywozu z zagranicy surowców lub ważniejszych materiałów pomocniczych, dają przeto specyficzną charakterystykę dodatkową naszego przemysłu chemicznego.

Dane statystyczne wówczas mają istotne znaczenie dla oceny i planowania zjawisk gospodarczych, jeśli można na ich podstawie wysnuwać wnioski, dotyczące przebiegu, dynamiki i przewidywań na przyszłość procesów produkcji i wymiany. Stąd tak rozpowszechnione operowanie wskaźnikami, obok liczb bezwzględnych. W warunkach powojennych potrzebne się staje przytaczanie w celach porównawczych danych za ostatni przedwojenny rok 1938 i obliczanie wskaźnika lat powojennych, przyjmując za 100 produkcję w roku 1938. W ten sposób ogłaszane są obecnie statystyki we wszystkich niemal krajach zagranicznych i po tej linii poszedł u nas

Centralny Urząd Planowania. W materiałach do trzyletniego Planu Odbudowy Gospodarczej, opracowanych przez CUP., stale i konsekwentnie operuje się wskaźnikami, opartymi na produkcji roku 1938 przyjętej za 100. CUP., nazywając ten wskaźnik literą A, operuje też wskaźnikiem B. Ten ostatni jest obliczony w stosunku do produkcji w lipcu 1945 i styczniu roku 1946, mnożonej przez 6. Ma więc znaczenie istotne, jeśli chodzi o dynamikę rozwoju produkcji w porównaniu z okresem, który nastąpił bezpośrednio po zakończeniu działań wojennych. W naszych warunkach pożądane jest wreszcie wydzielenie liczb, dotyczących produkcji Ziem Odzyskanych.

Spróbujmy, opierając się na tych przesłankach i metodzie, podać przykładowo zestawienie polskiej produkcji kilku artykułów chemicznych w zakresie publikowanych już danych, ułożonych jednak w sposób systematyczny: (tabl. wyżej).

Byłoby celowe przy ogłaszaniu tak ujętych danych nie ograniczać się do suchych zestawień liczbowych. Wyjaśnienie przyczyn wzrostu lub spadku produkcji, zwrócenie uwagi na zgodność lub odchylenie od planu, porównanie z produkcją światową lub przynajmniej niektórych innych krajów — przyczynią się do zrozumienia dynamiki i ciężaru gospodarczego produkcji. W każdym zaś razie należałoby zaniechać publikowania oderwanych liczb produkcyjnych za poszczególne bieżące miesiące kalendarzowe, zastępując tę statystykę — taką, o jakiej mowa wyżej.

Nazwa produktu	Produkcja w tys. ton, w liczbach okrągłych				Wskaźnik A za rok 1946 (1938=100)
	1938	1946	I–VI	1947	
Kwas siarkowy, w przel. na 100%	196	125	68		64
Soda amoniakalna	87	86	42		99
Soda kaustyczna	30	15	13		50
Nawozy fosfor., w przel. na P_2O_5	46	29	15		63
Związki azotowe, w przel. na N_2	54	42	26		78
Barwniki	2	1,7	1		85
Biel cynkowa i litopony	17	5,8	6,5		34
Terpentyna	3,4	1,5			44

Wówczas bowiem dopiero odegra ona rolę faktyczną w ocenie zjawisk gospodarczo-technicznych i w niełatwych zadaniach planowania.

Summary:

The author suggests to accept the following chemicals as characteristic for the chemical industry: sulphuric acid, soda ash, caustic soda, phosphorous fertilizers, nitrogenous compounds, calcium carbide, coal tar, chlorbenzene, dyes and plastics — with the purpose of publishing their production statistics.

Nowe zagadnienia w nauczaniu chemii

Dr Hanna Jabłczyńska - Jędrzejewska.

Fantastyczny rozwój chemii w ostatnich latach, rozwój, który niemal nazwać można przewrotem w tej nauce, stał się przyczyną powstania zasadniczych problemów w programach szkolnych. Nasunęło się bowiem pytanie, czy i w jakim stopniu należy do chemii elementarnej wprowadzić nowsze poglądy? Odpowiedź na to pytanie wydaje się tylko jedna: nasz nowy narybek chemiczny musi być przygotowany do podjęcia problemów, związanych z nową chemią, wobec czego musi być nowocześnie szkolony. I to szybko szkolony! Staramy się to osiągnąć przez skrócenie czasu studiów i ograniczenie nauki do najbardziej niezbędnych wiadomości. Naprzekór tym staraniom potworzyły się pewne pa

radoksy. Zdarza się naprzykład, że na pierwszych latach wyższych studiów trzeba dopiero oduczać studentów tego, czego się poprzednio nauczyli. Zdarza się także, że na skutek braku ciągłości między kursem niższym i średnim, a kursem wyższym—student siedzi na wykładzie, jak na tureckim kazaniu.

W poszukiwaniu przykładów zajrzyjmy do prac piśmiennych na egzaminach wstępnych na wyższe uczelnie. O teorii kinetyczno - cząsteczkowej materii dowiadujemy się między innymi: „teoria kinetyczno - cząsteczkowa materii polega na ruchu cząsteczek materii w pewnym kierunku idącej, która to dochodzi do pewnej granicy i zmienia się na energię inną, energię potencjalną. Energia kinetyczna ma wielkie zastosowanie np. w kinach"... O cieple parowania i topnienia dowiadujemy się od innego ucznia: „ciepło wytwarzane dajmy na to przez podgrzewanie jakiejś cieczy zaczyna wyparowywać, zachodzi pewna reakcja chemiczna. Np. podgrzewając wodę, czyli woda składa się z tlenu i wodoru w stosunku 1:2, czyli 1 atom wodoru i dwie cząsteczki tlenu. Podgrzewając ją, wodór unosi się a tlen pozostaje...". To są przykłady bardzo jaskrawe, raczej humorystyczne. Ale zupełnie powszechnie — niewielu tylko kandydatów wie coś nie coś o utlenianiu, a prawie żaden o redukcji. Ryby najczęściej oddychają tlenem pobranym z rozkładu wody na skrzelach, przy czym wodór uchodzi. I tak dalej! Te przykłady wskazują wyraźnie, jak odległe są od niektórych kandydatów chemii najprostsze pojęcia podstawowe.

Tu należy podkreślić oczywiście, że nie wszyscy kandydaci są poniżej wymaganego poziomu, ale w każdym razie dużo więcej niż połowa!

Naszej młodzieży, która tyle wysiłku wkłada w naukę, dzieje się krzywda. Nie jest jej winą, że zebrała błędne wiadomości. I nie jest winą nauczyciela w szkole powszechnej który wykłada w najlepszej wierze: „ciało stałe można przeprowadzić w stan ciekły nietylko przez topienie, ale i przez rozpuszczenie go w jakiejś cieczy". Nie ma tu ich winy, ale trzeba im pomóc, wyjaśnić ich fałszywe pojęcia!

Winna tej sytuacji jest wojna. Wojna, która pozbawiła nas kontaktu z nauką przez wiele lat, pozbawiła nas możności pracy naukowej, zabrała nam nauczycieli i nie pozwoliła na druk dobrych podręczników.

Już po wojnie ukazało się na rynku dużo książek chemicznych wysokiej wartości. Ale jednocześnie wkradły się na rynek wydawnictwa wysoce szkodliwe, rozsiewające „herezję" chemiczną, tak potym trudną do wytępienia. Niestety, słowo drukowane ma wielki autorytet, a studiujący często nie ma jeszcze podstaw krytycznych do oceny książki która mu wpada w ręce. Te książki należałoby chyba publicznie spalić na stosie.

Jak ocenić, które książki są szkodliwe, a które tylko przestarzałe, i jak uniknąć ukazywania się na rynku dalszej szmiry? Zadanie to nie jest ani proste, ani łatwe. Wydaje mi się, najlepsze wyniki dałoby stworzenie Komisji Kwalifikacyjsej, może opartej o tak poważną instytucję, jak Polskie Towarzystwo Chemiczne; bez aprobaty tej Komisji żaden podręcznik chemiczny, czy inna publikacja, związana z chemią, nie mogłyby się ukazać! Współczuję z góry tej Komisji, ale to jest chyba jedyne wyjście z sytuacji.

To rozwiązałoby sprawę ukazywania się na rynku publikacji chemicznych nie na poziomie, które stają się nieraz źródłem błędnych wiadomości u ucznia czy nauczyciela, i przyczyną katastrof egzaminacyjnych przy wstępowaniu na wyższe uczelnie.

Druga sprawa, związana z wielkim postępem chemii, to opracowanie pewnych ogólnych, unowocześnionych norm nauczania chemii w latach niższych i średnich, norm, które by pozwoliły ułatwić i skrócić studia wyższe. Wykład chemii elementarnej ma charakter encyklopedyczny i jest wyraźnie przeładowany szeregiem wiadomości, które nie są niezbędne na tym stopniu nauki, co stwarza duży materiał pamięciowy, trudny do zrozumienia i opanowania. Brak jest natomiast ogólnego „kręgosłupa chemicznego", o który by się te wiadomości opierały i w logiczny sposób z nim wiązały. Tym kręgosłupem chemicznym są od samego początku najbardziej elementarne wiadomości nietylko i pierwiastku i związku, ale o atomach, cząsteczkach i jonach! Wiadomości—stale przewijające się przez wykład i stale stosowane do wszelkich rozumowań. W ten sposób uczeń przystosowywał by się powoli do myślenia chemicznego, nie czuł by się zaskoczony na

wyższej uczelni i mógł by zawsze znaleźć wspólny język chemiczny z każdym chemikiem.

Pozatym w kursie nauczania chemii spotykamy się z nagromadzeniem różnych informacji. Ten układ pochodzi z epoki, gdy chemia była jeszcze nauką ubogą w wiadomości, i przetrwał do naszych czasów. Spotykamy razem wiadomości z chemii ogólnej, technologii i historii chemii. To jest przyczyna przeładowania i zaciemnienia kursu. Nasuwa się myśl, że możnaby tego uniknąć przez rozbicie dotychczasowego wykładu chemii ogólnej na parę działów. Wtedy wyraźnie dałaby się uwypuklić linia przewodnia każdego z tych działów, i byłby on tym samym łatwiejszy do opanowania dla nowicjuszów. Myślę, że z pożytkiem byłoby oddzielenie historii chemii w odrębny, zresztą fascynujący dział o trudnościach, z jakimi walczyli pionierzy chemii i jak powoli dochodzili do dzisiejszych wspaniałych rezultatów. Początkujący adept chemii nawet nie zrozumie kłopotów Stahla z flogistonem, bo ma dość własnych kłopotów z tlenem! Natomiast niewątpliwie zainteresuje się historią odkrywania różnych pierwiastków, gdy już te pierwiastki trochę pozna. Z takim samym pożytkiem mogłoby powstać wydzielenie elementarnych wiadomości z technologii chemicznej w oddzielny dział. W ten sposób początki chemii byłyby dużo łatwiejsze do zapamiętania i zrozumienia. Oczywiście zrozumiałym jest, że pewne zasadnicze rzeczy należałoby w kursie ogólnym zachować, ale raczej w postaci wzmianek, a nie szczegółowego rozwinięcia.

Pozatym może należałoby się zastanowić nad unowocześnieniem różnych definicji. Właściwie już czas najwyższy skończyć z definicją kwasu „tlenek metaloidu + woda", bo to pojęcie pokutuje potem uparcie, mimo następnych dodatkowych objaśnień o jonizacji. Tak samo należałoby już porzucić „łagodne" podejście do jonów i jonizacji przez: „jeżeli do roztworu kwasu, zasady lub soli zanurzymy dwie elektrody"... I uczeń przez długie lata wiąże jonizację z elektrodami i przepuszczaniem prądu elektrycznego.

Najważniejszą trudnością we wprowadzeniu tych nowoczesnych metod, które uważać tymczasem musimy za melodię przyszłości, jest brak odpowiednich podręczników i odpowiednio przygotowanego personelu nauczycielskiego. Trzy są możliwości usunięcia tego: 1) wydanie specjalnie dostosowanych do tych celów podręczników, 2) czasopismo (miesięcznik?), omawiający nowe zdobycze chemii i nowe zagadnienia pedagogiczne, i 3) kursy wakacyjne dokształcające, prowadzone przez specjalistów. Nauczyciel miałby możność utrzymania się na odpowiednim poziomie i w oparciu o program szkolny mógłby z prawdziwym pożytkiem uczyć młodzież chemii.

W ten sposób raz jeszcze wracamy do postulatu poprzedniego: jako pierwszy krok— zorganizowanie kontroli ukazujących się publikacji chemicznych.

Przy okazji możnaby pod adresem niektórych naszych wydawnictw chemicznych przesłać „ciche życzenie". Mianowicie: dobry język polski! Nie wiadomo dlaczego panuje przekonanie, że w publikacjach naukowych nie istnieją sprawy gramatyki i stylistyki (nawet takiej ze szkoły powszechnej). „Strącając osad, wypadają nam kryształy". podmiot zdarza się bez orzeczenia, orzeczenie bez podmiotu, przypadki nie chcą się zgadzać z prawidłami „nie osiągnął temperatury..." i tak dalej, i jeszcze gorzej. Takie „flejtuchostwo" językowe należałoby także w miarę możności tępić. Po cóż bowiem mamy taki piękny język, jak nie po to, żeby go szanować!

Tyle uwag nasunęło mi się w związku z doświadczeniami, zebranymi podczas pracy ze studentami pierwszych lat wyższych uczelni i różnych kursów przygotowawczych. Podanych uwag nie uważam za krytykę, nie jest też niczyją winą, że dzieje się tak, a nie inaczej. Myślę tylko, że jest to temat, który dojrzał do otwartej dyskusji.

Przy okazji chciałam także podkreślić, że są kursy i szkoły chemiczne, z których wychodzą kandydaci zupełnie dobrze przygotowani do dalszych studiów. I byłoby właśnie ze wszech miar pożądane, żeby wszystkie szkoły mogły się podciągnąć do tego poziomu.

S u m m a r y:

The author wants all chemical publications to be controlled by a special commission.

Chemistry teaching cannot last too long. This is to be done only by application of new work methods and opinions and by removing all unnecessary historical part from study programme.

DZIAŁ EKONOMICZNY

Polski eksport chemiczny na tle międzynarodowego handlu chemikaliami

mgr. T. Chęciński

Według przybliżonych danych, wartość eksportu z Polski, dokonanego w 1947 r., osiągnęła cyfrę ok. 250 milionów dolarów, wartość zaś importu ok. 300 milionów dolarów. W ten sposób w dziedzinie handlu zagranicznego osiągnęliśmy w roku ubiegłym ok. 80% obrotów przedwojennych. Wyraźna przewaga importu nad eksportem nietylko nie jest zjawiskiem niepokojącym, ale przeciwnie, świadczy o tem, że kraj zniszczony wojną doinwestowuje się. Wskazuje na to przede wszystkim struktura przywozu do Polski w 1947 r.

W imporcie tym przypadło pod względem wartości na:

surowce — ok. 50%
dobra inwestycyjne (maszyny itd.) — ok. 28%
dobra konsumcyjne ok. 22%.

Jednakże, nie bazując na pożyczkach, czy też innego rodzaju pomocy finansowej z zagranicy, musimy płacić za import naszym eksportem, pokryć deficyt bilansu handlu zagranicznego wzmożonym wywozem. Z tego względu hasło „Bitwy o eksport" rzucone na Kongresie techników w Katowicach przez Ministra Przemysłu i Handlu, staje się coraz bardziej aktualne. Zagadnienie to znalazło pełne zrozumienie i jest całkowicie doceniane na odcinku naszego przemysłu i handlu chemicznego.

Przemysł chemiczny należy niewątpliwie do tych gałęzi naszej gospodarki narodowej, które najbardziej ucierpiały na skutek działań wojennych. Okupant celowo zniszczył i zdemontował całkowicie, lub częściowo większość fabryk chemicznych. Mimo to przemysł chemiczny, chociaż nastawiony był przede wszystkim na pokrycie potrzeb własnego kraju, od samego początku wykazał znaczną prężność eksportową. W 1945 r., w okresie, gdy jeszcze prawie nie działały połączenia telefoniczne, a zdezorganizowany ruch kolejowy nie dawał gwarancji regularności i bezpieczeństwa,—potoczyły się zagranicę pierwsze wagony towarowe, naładowane karbidem, sodą i innymi chemikaliami. Lata następne, tj. 1946 i 47, przyniosły dalszy poważny rozwój eksportu chemicznego, zarówno pod względem nieustannego wzrostu ilościowego i wartościowego, jak również wachlarza eksportowanych chemikalii, i wreszcie — liczby odbiorców.

Należy jednak podkreślić, że odbudowujący się od podstaw przemysł chemiczny miał wielkie trudności w pokryciu zapotrzebowania innych przemysłów przetwórczych oraz rynku konsumcyjnego, tak że z natury rzeczy eksport chemiczny musiał być ograniczony, pomimo konjunktury, istniejącej na rynkach światowych.

Sytuacja ta uległa stopniowej zmianie na lepsze na skutek wprowadzenia w życie trzyletniego planu odbudowy gospodarczej i realizowania w ramach tego planu poważnych inwestycji na odcinku przemysłu chemicznego. W 1947 r. przeznaczono na inwestycje $2^1/_2$ miliarda zł., co pozwoliło na przekroczenie nakreślonego planu i osiągnięcie wartości produkcji ok. 550 milionów zł. (wg. cen w 1937 r.) równej produkcji przedwojennej.

Tegoroczny państwowy plan inwestycyjny przewiduje ok. 66 miliardów zł. na cele inwestycyjne Ministerstwa Przemysłu i Handlu, z tego 7,5 miliarda zł., a więc ponad 11% na inwestycje w przemyśle chemicznym. Nie ulega kwestii, że pierwsze wyniki nowych inwestycji przyniosą już rezultaty w roku bieżącym, co oczywiście znalazło swój wyraz w poważnym zwiększeniu planu produkcji chemicznej na 1948 r. Fakt ten pozwolił na zaplanowanie znacznie poważniejszego eksportu chemikalii.

Dla uwypuklenia struktury planowanego eksportu zamieszczamy poniżej tabelę, podającą udział wartości wywozu poszczególnych grup branżowych artykułów pokrewnych w stosunku do ogólnego eksportu chemicznego.

produkty nieorganiczne	— 38,5%
farby mineralne	— 24,0%
artykuły węglopochodne	— 20,0%
produkty organiczne	— 4,0%
produkty azotowe	— 3,5%
materiały wybuchowe	— 3,5%
wyroby gumowe	— 2,5%
pozostałe chemikalia	— 4,0%
	100%

Wartość eksportu planowanego na 1948 r. obliczona według aktualnych cen światowych w przeliczeniu na dolary USA, wynosi ok. 13 milionów dolarów. Jeśli porównamy tę cyfrę z wartością eksportu w 1938 r., uwzględniając poprawki na zwężony obecnie zakres pojęcia „grupy chemicznej" oraz na zwyżkę cen światowych, to przekonamy się, że wartość planowanego eksportu zrównała się z wartością eksportu, osiągniętego w ostatnich latach przedwojennych. Należy tu również podkreślić, że w przeciwieństwie do okresu 1945 — 1947, przewidywane nadwyżki eksportowe są wynikiem całkowitego pokrycia zapotrzebowania rynku wewnętrznego przez planowaną produkcję. Jedynie w zakresie kilku artykułów chemicznych wstawiono do planu eksportowego artykuły deficytowe, tzn., że eksport wykonany będzie kosztem rynku wewnętrznego. Jednakże było to naogół koniecznością spowodowaną tym, że swego czasu przyjęte zostały zobowiązania, które ze względu na dobre imię polskiego handlu zagranicznego muszą być wykonane.

Trzeba również pamiętać o tym, że prawie we wszystkich karajach świata, własna gospodarka ponosi ogromne ofiary w imię interesów i przyszłości swego eksportu.

Czy zaplanowany eksport jest realny?

Wykonanie jego zależy w najogólniejszych zarysach od dwojakiego rodzaju czynników: wewnętrznych i zewnętrznych. Jeżeli chodzi o zagadnienie czynników wewnętrznych — to mamy na nie wpływ, gdyż w tym wypadku warunkiem realizacji nakreślonego przez nas potencjalnego planu eksportowego będzie wykonanie przez przemysł chemiczny planu produkcji zarówno pod względem ilościowym, jak i jakościowym, jak wreszcie asortymentu.

Znacznie bardziej skomplikowaną i zawierającą wiele niewiadomych jest druga strona zagadnienia — wspomnianych wyżej czynników zewnętrznych, na które niestety, możemy mieć conajwyżej niewielki wpływ. Wiadomo, że często łatwiej jest towar wyprodukować, aniżeli go sprzedać. Zbyt na rynkach zagranicznych zależy od wielu skomplikowanych czynników: od potencjalnego i rzeczywistego zapotrzebowania; wartości dostaw i poziomu cen, od posiadania środków transportowych, od warunków płatności, od rezerw dewizowych, wreszcie od stopnia konkurencyjności i współzawodnictwa innych dostawców. W wymienionych latach 1945 — 1947, charakteryzujących się dużym głodem światowym w zakresie chemikalii i wyraźną przewagą popytu nad podażą, wymienione wyżej czynniki mogły być praktycznie pominięte, gdyż albo działały one na korzyść eksportera, albo w każdym razie, nie przeszkadzały mu w sprzedaży całej posiadanej masy towarowej, przeznaczonej na eksport. Eksport był łatwy, gdyż przeważnie nie sprzedawca szukał kupującego, lecz nabywcy zagraniczni poszukiwali naszych towarów. Jednakże na dłuższą metę należy dokładnie brać pod uwagę wszystkie wymienione czynniki zewnętrzne, gdyż zdolność absorbcyjna i zapotrzebowanie zagranicznych odbiorców oraz nasilenie współzawodnictwa innych dostawców ograniczają rozmiary naszego eksportu równie skutecznie, jak własna zdolność produkcyjna. Jak więc widzimy, zasadniczą sprawą jest zbadanie aktualnej sytuacji, istniejącej na światowym rynku chemicznym, oraz horoskopów na rok bieżący.

Ażeby zdać sobie dobrze sprawę z ogromnych zmian, jakie zaszły na tym odcinku w ostatnich latach powojennych, przypomnimy pokrótce jak wyglądała struktura i warunki światowego handlu chemikaliami w okresie bezpośrednio przed wybuchem drugiej wojny światowej.

Ogólna wartość światowego obrotu artykułami chemicznymi w 1937 r. osiągnęła cyfrę 4.796 milionów złotych przedwojennych. Wartość eksportu chemikalii poszczególnych kra-

jów wykazuje zamieszczona niżej tabela (zestawiona wg. „The Industrial Chemist"):

kraj	miliony zł.	procent całości
Niemcy	1 325	27,6
Stany Zjednoczone	724	15,1
W. Brytania	710	14,8
Francja	396	8,3
Belgia	204	4,2
Japonia	187	3,9
Szwajcaria	189	3,9
Holandia	185	3,8
Chile	161	3,4
Kanada	147	3,1
Czechosłowacja	71	1,5
Austria	50	1.1
Polska	36	0,8
Z.S.R.R.	35	0,7
inne	376	7,8
	4 796	100,0

Jak z powyższego wynika, 3 kraje: Niemcy, Stany Zjednoczone i W. Brytania zajmowały dominujące pozycje praktycznie we wszystkich branżach przemysłu chemicznego, dostarczając przed wojną ponad połowę chemikalii, wchodzących na rynki światowe (57%). Do drugiej grupy eksporterów należały: Francja (wywożąca głównie kosmetyki i artykuły farmaceutyczne), Szwajcaria (barwniki i artykuły farmaceutyczne), Belgia (nawozy sztuczne i ciężkie chemikalia), Holandia (nawozy sztuczne i niektóre farmaceutyki), Japonia. Kraje te dostarczały na rynki światowe czwartą część całego obrotu. W dalszej kolejności zajmowały miejsce: Chile (eksportujące właściwie tylko 1 artykuł— saletrę chilijską) i Kanada, której eksport w $^3/_5$ kierował się do sąsiednich Stanów Zjednoczonych. Eksport Polski oceniany jest tutaj na ok. 36 milionów zł., to jest trochę poniżej stanu rzeczywistego (niektóre pozycje zaliczone w polskiej statystyce przedwojennej do eksportu chemicznego, jak: makuchy, kadm itd. zostały pominięte). W ten sposób udział Polski w światowym eksporcie wyrażałby się zaledwie cyfrą 0,8%, natomiast był w dużym stopniu zróżnicowany pod względem kierunku wywozu oraz wachlarza eksportowanych chemikalii.

Poniższe zestawienie pozwala nam zapoznać się ze strukturą światowego eksportu w 1937 r.

Interesującą rzeczą będzie niewątpliwie odpowiedź na pytanie, kto kupował chemikalia, dostarczane na rynki światowe — dokąd kierował się ten olbrzymi eksport.

Otóż największym rynkiem importowym, dokąd kierowało się ponad 37% światowego eksportu — była Europa. Z tego ok. 11% przypadło na Europę Zach. (Francja 3,6%, Holandia 3,5%, Szwajcaria 2,1%, Belgia 2,0%; kraje Europy Wsch. i Płdn.-Wsch. zakupywały ok. 9% światowego eksportu, kraje skandynawskie — 6%, Europa Centralna — 5,8% (w tem: Niemcy — 4,3%, Austria — 1,5%) kraje Europy Płdn. i Płdn.-Zach. (Hiszpania, Portugalia, Włochy) — 5%.

grupa branżowa	miliony zł.	% całości
ciężkie chemikalia (łącznie z solami potasowymi)	1 037	21,6
artykuły farmaceutyczne	544	11,4
nawozy azotowe	485	10,1
plastyki	464	9,9
barwniki i półprodukty	438	9,1
farby, pigmenty	369	7,7
olejki eteryczne, kosmetyki	335	7,0
materiały wybuchowe	255	5,2
produkty węglopochodne	163	3,4
chemikalia fotograficzne	151	3,2
woski i produkty stearynowe	93	2,0
ekstrakty garbarskie	90	1,9
nawozy fosforowe	83	1,7
mydła i środki do prania	80	1,7
kleje, żelatyna	54	1,0
lakiery	48	1,0
pozostałe chemikalia	107	2,2
	4 796	100,0

Drugim skolei pod względem wielkości rynkiem importowym, dokąd kierowało się 28% eksportu światowego, była W. Brytania z dominiami:

Anglia zakupywała	ok.	14,5%
Indie zakupywały	„	4,6%
Kanada zakupywała	„	3,3%
Afryka Płdn.	„	2,2%
Australia	„	2,0%
Nowa Zelandia	„	1,4%
		28,0%

Na trzecim miejscu należy wymienić zachodnią półkulę, która konsumowała ok. 20 — 25% światowego eksportu chemikalii. Udział poszczególnych krajów wyglądał jak następuje:

Stany Zjednoczone	—	8,5%
Kanada	—	3,3%
Argentyna	—	2,8%
Meksyk	—	1,4%
Brazylia	—	1,0%
Peru	—	0,7%
Chile	—	0,6%
inne	—	1,7%

Kraje Bliskiego i Dalekiego Wschodu importowały od 10 — 12% światowych dostaw chemikalii, w tym największymi importerami były: Japonia — 3%, Chiny — 2,6% i Egipt — 2,1%.

Należy tu zrobić zastrzeżenie, że podane wyżej cyfry i wogóle cała statystyka międzynarodowego handlu chemikaliami musi być traktowana z pewną ostrożnością, gdyż: 1) poszczególne kraje używają różnej klasyfikacji grup towarowych w ich statystyce handlowej, 2) brak jest pełnych danych z okresu przedwojennego.

Druga wojna światowa zmieniła całkowicie układ sił i kierunki światowego handlu chemikaliami. Ogólnie biorąc, wszystkie kraje podzielić można na 2 zasadnicze grupy: kraje, które bardzo ucierpiały na skutek bezpośrednich działań wojennych lub kilkuletniej niszczycielskiej okupacji Niemiec, Włoch i Japonii oraz takie, które pozostały neutralnymi, lub brały wprawdzie udział w wojnie, ale z dużej odległości, chroniącej je od bezpośrednich skutków. Mogły one nietylko pracować w spokoju i korzystać z postępów i udoskonaleń chemii, ale ponadto wykorzystały konjukturę wojenną dla szybkiej rozbudowy swych przemysłów chemicznych.

Do pierwszej grupy krajów, w której przemysł chemiczny został zniszczony w poważnym stopniu, należy przede wszystkim: Rosja Sowiecka, Niemcy, kraje Europy Środkowej (szczególnie Polska) oraz Południowowschodniej.

Przedstawicielem krajów drugiej grupy są przede wszystkim Stany Zjednoczone.

W okresie ostatnich 2½ lat, które minęły od dnia ukończenia wojny, na rynkach światowych dawało się odczuć bardzo duże zapotrzebowanie na wszelkie artykuły chemiczne, z wyraźną przewagą popytu nad podażą. Eksport krajów, posiadających nietknięty, a nawet rozbudowany przemysł chemiczny, nie był w stanie pokryć ogromnych i pilnych zapotrzebowań krajów zniszczonych, włączonych dopiero po wojnie do normalnego obrotu handlu międzynarodowego. W okresie tym skrystalizowały się nowe warunki w zakresie chemicznego potencjału przemysłu poszczególnych państw, nastąpiła już pewna stabilizacja na odcinku handlu chemicznego, tak że można omówić obecny udział i sytuację poszczególnych państw w tym względzie.

Stany Zjednoczone Ameryki Północnej.

Kraj ten jest obecnie największym producentem, eksporterem i importerem chemikalii, wysuwając się zdecydowanie na pierwsze miejsce wśród wszystkich krajów świata. Podczas gdy w 1938 r. chemiczny eksport amerykański wyniósł 129 milionów dolarów, to w 1946 r. wzrósł do cyfry 500 milionów dolarów, w pierwszej zaś połowie 1947 r. osiągnął wartość 437 milionów dolarów, na co składały się: artykuły farmaceutyczne 92 miliony dolarów, chemikalia przemysłowe — 70 milionów dolarów, produkty węglopochodne — 60 milionów dolarów, chemikalia czyste i tzw. „specjalne" 75 milionów dolarów. Jeżeli ten dynamizm eksportowy utrzymał się do końca 1947 r., wielkość wywozu amerykańskiego przekroczyła cyfry, osiągnięte w okresie największej konjunktury, tj. w latach wojny. Nawet, jeżeli weźmiemy pod uwagę, że ceny chemikalii wzrosły mniej więcej dwukrotnie w stosunku do cen przedwojennych, to w każdym razie trzeba stwierdzić bardzo duży wzrost prężności eksportu Stanów Zjednoczonych w zakresie artykułów chemicznych.

W pierwszej połowie 1947 r. Stany Zjednoczone importowały chemikalia za 190 milionów dolarów, przekraczając w ten sposób wartościowo import za cały 1939 r. (143 miliony dolarów). Największym dostawcą chemikalii dla rynku amerykańskiego była Kanada.

Wielka Brytania.

Angielski przemysł chemiczny poniósł jedynie bardzo nieznaczne straty na skutek bombardowań niemieckich, natomiast poważnie rozbudowały się te jego działy, których produkcja miała zastosowanie dla celów wojennych, jak przemysł gumowy, mas plastycznych itp. Nic więc dziwnego, że Wielka

Brytania osiągnęła w okresie powojennym pomyślne rezultaty eksportowe. W 1946 r. wartość eksportu brytyjskiego osiągnęła cyfrę 66 milionów Ł, jednakże w roku następnym tendencja wzrostu uległa zahamowaniu na skutek niewykorzystania potencjalnej zdolności produkcji przemysłu chemicznego, ograniczonej przede wszystkim brakiem węgla.

Poważnej zmianie uległy kierunki eksportu angielskiego. Na skutek rozbudowy własnych zdolności produkcyjnych w zakresie chemikalii, udział Dominiów Brytyjskich w odbiorze eksportu angielskiego spadł z 60 do 50%; zmniejszył się również wywóz do Stanów Zjednoczonych z 4,2 do 3,8% oraz do Ameryki Południowej z 7,1 do 6,4%. Natomiast wyeliminowanie konkurencji niemieckiego przemysłu chemicznego pozwoliło na zwiększenie dostaw chemikalii angielskich do krajów Europy zachodniej z 7,1 do 9,6%, do krajów Europy wschodniej i południowo-wschodniej z 1,8 do 3,5%, do krajów Europy południowej i południowo-zachodniej z 2,7 do 3,1%; wreszcie na Bliski Wschód z 3,9 do 7,6%. Miarodajne sfery angielskie ze względu na sytuację finansową wyraźnie popierają eksport do krajów „twardej" waluty i możliwe jest poważne ograniczenie licencji eksportowej do krajów europejskich.

Niemcy.

Przemysł niemiecki, choć zniszczony i zdezorganizowany na skutek działań wojennych, wystąpił już na arenie międzynarodowej. Umowy handlowe, zawarte z różnymi strefami okupacyjnymi w Niemczech, przewidują eksport niemieckich soli potasowych, chemikalii przemysłowych i artykułów farmaceutycznych.

Pierwsze partie niemieckich barwników przybyły już do Stanów Zjednoczonych. Poważne ilości soli potasowych dostarczone zostały zagranicy ze stref okupacji radzieckiej i brytyjskiej; podobnie rozpoczęły eksport duże fabryki chemiczne, położone w Nadrenii i w Niemczech Centralnych. Na ostatnich Międzynarodowych Targach w Hanowerze i Lipsku odbiorcy zagraniczni zakupili poważne ilości chemikalii niemieckich.

Niewątpliwie prężność eksportu chemicznego z Niemiec znacznie wzrośnie już w roku bieżącym na skutek stanowiska anglosaskich władz okupacyjnych.

W dniu 29 sierpnia r. ub. wspólny zarząd wojskowy obu mocarstw ogłosił nowy plan rozbudowy przemysłu w strefach okupacyjnych, który w zakresie przemysłu chemicznego znacznie odbiega od planu 4-ch mocarstw z marca 1947 r. Te gałęzie produkcji chemicznej, które rozbudowane zostały w okresie wojny, gdyż pracowały wyłącznie dla celów wojennych, będą oczywiście ograniczone, a cały szereg zakładów i maszyn oddany w ramach reparacji. Natomiast w stosunku do poprzedniego planu przewiduje się wzrost dla chemikaliii organicznych o 18%, dla alkalii o 38%, dla barwników o 50%, dla chemikalii nieorganicznych o 18%, dla farmaceutyków o 5%, dla produktów węglopochodnych o 97%, wreszcie dla pozostałych chemikalii o 47%.

Podajemy poniżej tabelkę, wskazującą dla podstawowych grup chemikalii w rubryce I-ej wartość produkcji w 1936 r. w milionach RM, w rubryce II-ej — jaki procent w stosunku do produkcji z 1936 r. wynosi przewidziany obecny plan produkcji, oraz w rubryce III-ej — jaki to będzie procent w stosunku do istniejącej obecnie zdolności produkcyjnej, która jest naogół wyższa od produkcji w 1936 r.

chemikalia ogółem	2.325	98%	54%
alkalia	270	105%	98%
amoniak syntetyczny	95	124%	100%
chemikalia nieorgan.	180	100%	75%
chemikalia organiczne	160	100%	71%
barwniki	180	96%	98%
farmaceutyki	270	84%	87%
węglopochodne	75	84%	100%

Szwajcaria.

Szwajcarski przemysł chemiczny nie poniósł żadnych strat w okresie wojny, na skutek czego natychmiast po jej zakończeniu rozpoczął energiczną działalność eksportową. W 1938 r. wartość eksportu chemicznego wyniosła 204 milionów Fr. Szw., w r. 1946 — 417 milionów Fr. Szw., w pierwszej połowie 1947 r. — 284 miliony Fr. Szw.

Francja.

W 1946 r. wartość eksportu chemikalii osiągnęła 12.472 milionów Fr. Fr., przekraczając w ten sposób 6-krotnie wartość eks-

portu z 1938 r. Należy tu jednak uwzględnić bardzo poważny spadek wartości franka w stosunku do „twardej" waluty. O dynamiźmie tego eksportu świadczy fakt, że gdy w pierwszej połowie 1946 r. wyeksportowano chemikalii za 4.017 milionów Fr. Fr., w tym samym okresie roku następnego — za 11.020 milionów Fr. Fr., mimo że wywóz soli potasowych, stanowiących w 1946 r. około 50% wartości wywozu, w roku następnym wzrósł jedynie nieznacznie.

Belgia.

W latach przedwojennych przeciętna roczna wartość eksportu chemikalii z Belgii wynosiła 850 milionów Frs. Belg., natomiast w 1946 r. cyfra ta wzrosła do 2.147 milionów Frs. Belg., zaś w pierwszej połowie następnego roku — do 2.500 milionów Frs. Belg.

Holandia.

W 1938 r. eksport chemikalii wyniósł 105 milionów Fl., w 1946 r. — 72 miliony Fl., w pierwszej połowie 1947 r. — 81 milionów Fl.

Kanada.

Eksport chemikalii z Kanady, wynoszący w 1938 r. 19 milionów dolarów kan., wzrósł w 1946 r. do 67 milionów dolarów kan. i w pierwszej połowie 1947 roku osiągnął wartość 42 milionów dolarów kan.

Ogromny wzrost wartości eksportu chemikalii ze Stanów Zjednoczonych, Kanady i krajów Europy Zachodniej pozornie wydaje się wskazywać na powiększenie się światowego rynku na chemikalia. Szczegółowa jednak analiza prowadzi do odmiennych wniosków. Wspomniany wzrost eksportu niektórych państw spowodowany jest przede wszystkim wzrostem cen (conajmniej dwukrotnym w stosunku do cen przedwojennych) oraz chwilową nieobecnością na rynku światowym chemikalii niemieckich, japońskich i pochodzących z krajów Europy Wschodniej i Południowo-Wschodniej. W ten sposób odpadła 1/3 źródeł dostaw przedwojennych. Jeśli uwzględnimy tu te dwa fakty, to okaże się, że światowy eksport jest obecnie pod względem ilościowym mniejszy od eksportu przedwojennego, aczkolwiek dość szybko zbliża się do niego.

W zasadzie światowy rynek chemiczny skurczył się, globalna ilość zapotrzebowań, zgłaszanych przez wszystkie kraje, uległa zmniejszeniu. Miniona wojna zwiększyła wszędzie tendencję do osiągnięcia samowystarczalności, przynajmniej w najbardziej podstawowych chemikaliach. Eksport chemikalii ograniczony został na korzyść eksportu maszyn i aparatury chemicznej, licencji produkcyjnych oraz wymiany fachowców i doradców, potrzebnych do uruchamiania nowych wytwórczości.

Duży postęp w rozbudowie własnych przemysłów chemicznych osiągnięty został w Ameryce Płdn., dominiach brytyjskich i innych krajach zamorskich. Większość osiągnięć już dokonanych, znajdujących się w toku realizacji, wzgl. projektowanych, obejmuje ciężkie chemikalia jak: kwas siarkowy, chlor i produkty sodowe, gdyż są to podstawowe półprodukty dla wielu przemysłów, oraz nawozy sztuczne, ze względu na niemożność pokrycia zapotrzebowania krajów zamorskich przez eksport europejski, zahamowany wojną i jej dalszymi następstwami.

Należy przypuszczać, że stopniowy spadek światowego zapotrzebowania, a więc i eksportu w zakresie chemikalii ciężkich, skompensowany będzie przez zwiększenie się zapotrzebowania na chemikalia wysoko uszlachetnione. Już przed wojną dawał się zauważyć w międzynarodowym handlu wzrost znaczenia i udziału tego rodzaju artykułów chemicznych, które zresztą wykazywały większą odporność na wstrząsy gospodarcze, zmiany cen itd. W ostatnich 30 latach udział ciężkich chemikalii i nawozów sztucznych w światowym handlu chemicznym ograniczał się do 30%, podczas gdy chemikalia wysokouszlachetnione, jak: barwniki, artykuły farmaceutyczne, plastyki i chemikalia fotograficzne przekroczyły już 30%.

W świetle więc przedwojennej struktury handlu chemicznego, jak również zaszłych ostatnio poważnych i zasadniczych zmian, wydaje się, że w najbliższych latach utrzyma się dobra konjunktura jedynie dla chemikalii t.zw. gotowych, wysoko uszlachetnionych, jak: barwniki i półprodukty organiczne, artykuły farmaceutyczne i specyfiki, plastyki oraz chemikalia czyste. Należy przypuszczać, że nawet w wypadku rozpoczęcia eksportu przez wprowadzone poprzednio na rynki firmy niemieckie, nie będą one tak silnym kon-

kurentem, jak w okresie przed drugą wojną światową.

Szczególną uwagę należy tu poświęcić również „specjalnym" chemikaliom (tzw. „specialities"). Pod tą nazwą rozumiemy wysoko uszlachetnione chemikalia, przeznaczone na pokrycie specjalnych potrzeb różnych przemysłów, jak: włókienniczy, papierniczy itd. Eksport ten, aczkolwiek bardzo korzystny, wymaga dużej reklamy i utrwalenia wśród odbiorców odnośnej marki fabrycznej.

Tendencja do powiększania produkcji środków żywnościowych, ze względu na dotychczasową niemożność pokrycia potrzeb świata, stwarza pomyślną koniunkturę dla zbytu nawozów sztucznych. Istniejące i dalej przewidywane braki w zakresie dostaw siemienia lnianego i innych olejów roślinnych, dają podnietę wysiłkom, zmierzającym do zastąpienia ich, jako surowców przemysłowych.

Przewidywać wreszcie należy wzrost dostaw chemikalii „naftowych", ze względu na rozbudowę w Europie przemysłów przetwarzających ropę naftową oraz stały i łatwy zbyt dla produktów węglopochodnych.

Wynikiem zwiększającej się podaży wszelkiego rodzaju artykułów chemicznych, przy jednoczesnym utrzymaniu się rozmiarów zapotrzebowania na co najwyżej tym samym poziomie, winien być spadek obecnych cen światowych, nadmiernie dzisiaj wyśrubowanych ze względów koniunkturalnych, do poziomu, uwarunkowanego rzeczywistymi i konkurencyjnymi kosztami produkcji.

*

Nasze dotychczasowe rozważania, zestawienia danych, dotyczących obecnej sytuacji i przewidywań na przyszłość oraz charakterystycznych cyfr, miały na celu wyciągnięcie wniosków, dotyczących przyszłości polskiego eksportu chemicznego, i ustalenie wytycznych, którymi wywóz nasz musi się kierować, jeśli chce osiągnąć pozytywne rezultaty i zapewnić sobie poczesne miejsce wśród innych eksporterów świata.

1. **Dotychczasowa struktura naszego eksportu chemikalii musi ulec poważnym zmianom**, — należy w planie długofalowym położyć duży nacisk na rozbudowę tych działów przemysłu chemicznego, które opierają się wyłącznie, bądź w przeważającym stopniu na surowcach własnych. W ostrej walce konkurencyjnej, która rozpoczyna się już na rynkach światowych, czynnikiem, który zadecyduje o zwycięstwie, będzie przede wszystkim cena, uzależniona ściśle od kosztów produkcyjnych. W tych warunkach własny surowiec przechylić może wagę na korzyść wytwarzanych z niego produktów. Ogólnie biorąc, największe szanse na wywóz z Polski mają chemikalia oparte na węglu kamiennym, soli kuchennej, cynku, arsenie itd. Szczególnie ważną winna być pozycja, obejmująca artykuły węglopochodne w najszerszym tego słowa znaczeniu. Wywóz węgla jest wywozem surowcowym, powodującym w przyszłości wyczerpanie tego bogactwa narodowego.

Węgiel stanowi obecnie niewyczerpane źródło surowcowe dla bogatego asortymentu chemikalii, nie mówiąc już o syntetycznych paliwach ciekłych. Rozbudowa przemysłu chemicznego, opartego na węglu i przetwarzającego go drogą skomplikowanych procesów chemicznych na wysoko uszlachetnione produkty, pozwoli na duży, stosunkowo łatwy i bardzo korzystny eksport. Można obliczyć, że wartość eksportu artykułów chemicznych, otrzymanych z przerobu 1 tony węgla, przekracza kilkanaście, a nawet kilkaset razy cenę, jaką otrzymujemy, eksportując bezpośrednio ten cenny surowiec. Oczywiście mówimy tu o całym łańcuchu artykułów chemicznych, będących pochodnymi węgla, począwszy od stosunkowo prostych artykułów koksochemicznych, jak: toluol, krezol, fenol itd. poprzez półprodukty organiczne, jak: anilina, benzaldehyd, betanaftol itd., kończąc wreszcie na skomplikowanych artykułach farmaceutycznych i barwnikach. Naturalne warunki eksportu produktów węglopochodnych mają jedynie kraje posiadające pokłady węgla, a z uwagi na to, że takich szczęśliwców nie jest wielu, Polska posiada duże możliwości na tym odcinku eksportu.

Podobnie poważne widoki rozwoju ma wywóz chemikalii, których produkcja opartą jest na cynku (biel cynkowa, litopony, sole cynkowe) soli kuchennej (produkty sodowe) i innych posiadanych surowcach.

Ogólna polityka eksportowa Polski musi tu uwzględniać i przestrzegać, ażeby przez wywóz podstawowych surowców nie osłabiać konkurencyjności naszego własnego eksportu chemicznego. Nie ulega bowiem kwestii, że dostarczanie cynku dla kraju, który importował od nas związki cynku, spowoduje

w ostatecznym efekcie zanik naszego eksportu.

W naszym obecnym eksporcie jest cały szereg chemikalii o charakterze surowców bądź półfabrykatów, które w zasadzie należałoby eksportować dopiero po dalszej przeróbce. Przykładowo wymienimy tu arsen metaliczny, czy arszenik, podczas gdy należałoby eksportować znacznie cenniejsze produkty dalszego przerobu — środki ochrony roślin, jak to właśnie czyni Szwecja. Podobnie należałoby zaniechać eksportu siarki elementarnej, karbidu, kwasu fosforowego, kwasu azotowego, benzolu, naftalenu (zamiast cennych sadzy aktywnych) i wielu innych artykułów na korzyść wywozu chemikalii, otrzymanych z ich dalszego przerobu.

Jest rzeczą jasną, że natychmiastowa konieczność zdobycia potrzebnych dewiz zmusza nas do eksportu tych artykułów, którymi w danym momencie dysponujemy. Jednakże, planując na dłuższą metę, musimy zgóry przewidzieć najbardziej korzystną strukturę naszego przemysłu chemicznego i przez rozbudowę odpowiednich gałęzi tego przemysłu dążyć do szybkiej realizacji naszych planów, przynoszących krajowi możliwie największe korzyści.

2. **Już obecnie winny być ustalone najbardziej korzystne i najpewniejsze kierunki eksportu chemicznego.** Okres koniunktury na światowych rynkach chemicznych stopniowo mija, o czym świadczy m. in. spadek cen osiągalnych w eksporcie. Zachodzi obawa, że jeżeli teraz nie potrafimy wykorzystać okazji i usadowić się mocno na rynkach zagranicznych, najbardziej dla nas odpowiednich, zostaniemy później zepchnięci przez innych, potężniejszych i bardziej doświadczonych eksporterów. Nie można kierować się tylko dorywczą korzyścią. Efektowna, być może, sprzedaż jakiejś partii bieli cynkowej czy naftalenu po stosunkowo wysokiej cenie do kraju, który napewno nie będzie w przyszłości naszym odbiorcą, jest niewątpliwie szkodliwa, gdyż osłabia naszą penetrację tych rynków, które są naszymi naturalnymi odbiorcami. Długofalowa i przewidująca polityka eksportowa nie może tolerować zaniedbywania np. rynków bałkańskich, spowodowanego tym, że całą nadwyżkę eksportową w zakresie jakiegoś artykułu lokujemy w Belgii, Holandii, Danii, czy nawet Anglii. Wiemy bowiem dobrze, że kraje te, chwilowo tylko odczuwając braki, wkrótce rozpoczną eksport nawet tych artykułów, które dzisiaj od nas kupują. Charakterystyczne było np., że jeszcze w 1946 r. Szwecja chciała kupować od nas arszenik, Belgia biel cynkową, a Anglia sodę, mimo że kraje te są wielkimi producentami i eksporterami tych artykułów. Wyjaśnienie tego faktu polega na tym, że kraje te ze względu na istniejącą konjunkturę światową wyeksportowały całą nadwyżkę produkcyjną, a chcąc utrzymać się na rynkach zagranicznych i nie odmawiać odbiorcom, uważały za celowy zakup danych towarów gdzieindziej i następne reeksportowanie ich pod swoją marką.

Dokąd w pierwszej kolejności kierować się winien eksport chemikalii z Polski? Cały szereg czynników skłania nas do stwierdzenia, że głównymi naszymi odbiorcami winny być: Z.S.R.R., kraje Europy południowo-wschodniej oraz kraje skandynawskie.

Kraje grupy drugiej, a więc Jugosławia, Bułgaria, Węgry i Rumunia, są to kraje o słabo naogół rozwiniętych przemysłach chemicznych. Do niedawna należały one do sfery wpływów przemożnej konkurencji przemysłu niemieckiego, obecnie — przynajmniej w najbliższej przyszłości — penetracja niemiecka jest tam praktycznie wyeliminowana. Poza tym, położenie geograficzne (bezpośredni i stosunkowo bliski transport) oraz łączące nas węzły przyjaźni są czynnikami, gwarantującymi pomyślny rozwój naszego eksportu chemicznego.

Interesującymi rynkami zbytu dla niektórych naszych chemikalii mogą być kraje skandynawskie (Szwecja, Norwegia, Finlandia), którym brak wielu podstawowych surowców dla należytej rozbudowy przemysłu chemicznego, jak węgla, soli kuchennej, cynku itp. Nasz eksport chemiczny do krajów skandynawskich ma już swoją tradycję i należy tylko czuwać nad dobrym opracowaniem tych rynków.

Wreszcie w rachubę może wchodzić również eksport chemikalii do krajów Bliskiego Wschodu, przede wszystkim do Palestyny, dalej — Egiptu, Iraku, Syrii i Iranu.

W każdym bądź razie musimy pamiętać o tym, że mimo trwającej jeszcze koniunktury rozpoczęła się już walka o rynki zbytu dla chemikalii, — walka, w której przodujące państwa — Stany Zjednocz. i Anglia — nie szczędzą ofiar, prowadzą energiczną kampa-

nię reklamową oraz stosują daleko idące ustępstwa odnośnie warunków płatności, ażeby tylko zdobyć i usadowić się na nowych dla nich rynkach zbytu.

3. **Jednym z warunków utrzymania się na rynkach światowych wobec konkurencji potężniejszych od nas przemysłów chemicznych jest niska cena i dobra jakość eksportowanych produktów.** Dobre rezultaty zależą od inicjatywy, energii i staranności przemysłu chemicznego. Towar przeznaczony na eksport odpowiadać winien wysokim wymaganiom, stawianym przez odbiorców zagranicznych pod względem jego jakości i z tego względu produkcja przeznaczona na eksport musi być otoczona specjalną opieką przez wytwórcę. Duże znaczenie ma też sposób opakowania, jego trwałość i wygląd zewnętrzny, szczególnie w odniesieniu do artykułów wysoko uszlachetnionych, markowych. Dotychczas napotyka się jeszcze ciągle na pewne w tej mierze niedociągnięcia, które jednak stopniowo są usuwane. Wierzymy, iż na tym odcinku sytuacja będzie wkrótce całkowicie zadowalająca, gdyż polski przemysł chemiczny doceniał zawsze atrakcyjność i znaczenie eksportu.

Rynek wschodni, radziecki może być niewątpliwie ze względu na swoją pojemność naszym największym odbiorcą wielu artykułów chemicznych. W zakresie wymiany towarowej na naszym chemicznym odcinku osiągnęliśmy w okresie trzech lat powojennych ciekawe i korzystne rezultaty; zawarta ostatnio w Moskwie 5-cio letnia umowa handlowa uwzględnia w poważnym zakresie zarówno nasze możliwości eksportu chemikalii, jak i zapotrzebowanie przemysłu chemicznego na podstawowe surowce.

4. **Ostatnim wreszcie warunkiem pomyślnego rozwoju naszego eksportu chemicznego jest celowa i sprawnie działająca jego organizacja.** Penetracja rynków zagranicznych wymaga utrzymywania z nimi stałych kontaktów za pośrednictwem własnych agentów, czy przedstawicieli, oraz stosowania szerokiej i intensywnej reklamy, m. in. przez udział w targach i wystawach o charakterze międzynarodowym.

Obecnie jesteśmy jeszcze bardzo odlegli od pomyślnego stanu rzeczy na tym odcinku organizacji handlu zagranicznego. Zaledwie w kilku krajach mamy stałe kontakty; udział nasz w zagranicznych wystawach i targach był bardzo skromny i nie przyniósł pożądanych rezultatów; reklama w ogóle nie została jeszcze rozpoczęta, wyjazdy zaś naszych przedstawicieli handlowych zagranicę w sprawie eksportu możemy policzyć na palcach. Tyle, jeżeli chodzi o zewnętrzną organizację naszego eksportu.

Podobne zastrzeżenia budzi również i organizacja wewnętrzna, która dotychczas jeszcze nie zdołała wytworzyć skrystalizowanej i ustalonej formy, od czego zależy należyta sprawna działalność eksportu. Wszystkie te zagadnienia winny doczekać się jak najszybszej realizacji w imię przyszłości eksportu chemikalii, który jest niewątpliwie jedną z najbardziej korzystnych dla kraju form wywozu.

S u m m a r y:

A review of Polish chemical export and import as compared before the war and now on the background of international trade and some new lines of future development.

KRONIKA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Kwas siarkowy w Wielkiej Brytanii

Jednym z najlepszych wskaźników rozwoju przemysłu chemicznego są liczby produkcji i konsumcji kwasu siarkowego. Ogłoszone zostały obecnie dane, dotyczące tego tematu za rok 1947 w Wielkiej Brytanii.

Produkcja kwasu siarkowego i oleum — w tonach kwasu 100% — wyniosła:

metodą komorową	684.083
metodą kontaktową	695.002
r a z e m:	1.379.085

Jak widać, istnieje niemal pełna równowaga produkcji metodą kontaktową i komorową. Zdolność produkcyjna wyzyskana była:

w metodzie komorowej w 77 %
w metodzie kontaktowej w 85,1%

1946 — 1.379.194 t
1947 — 1.379.085 t,

Interesujące jest, że produkcja w roku 1947 wyniosła prawie dokładnie tyleż, co w roku 1946:

Przeznaczenie	tony 100%H_2SO_4
Superfosfaty	446 784
Siarczan amonu	215 054
Sztuczne włókna	123 423
Obróbka metali	79 998
Barwniki i półprodukty	61 909
Kwas solny	55 447
Litopon i inne farby	54 304
Rafinacja ropy naftowej	36 170
Przemysł włókienniczy	19 536
Masy plastyczne	17 135
Siarczan miedzi	15 885
Przerób smoły węglowej	14 808
Brom	10 792
Materiały wybuchowe	10 626
Siarczan magnezu	9 267
Preparaty farmaceutyczne i szlachetne chemikalia	8 309
Dwuchromiany i kw. chromowy	8 180
Kwasy: szczawiowy, cytrynowy i winowy	7 771

co mogłoby wskazywać na pewną petryfikację produkcji, podyktowaną potrzebami tych gałęzi wytwórczości, które zużywają kwas siarkowy.

Analiza zużycia kwasu w roku 1947 daje pewne wiadomości o stanie i rozwoju poszczególnych działów przemysłu chemicznego.

Z zestawienia tego wynika, że niemal dokładnie połowa produkcji kwasu siarkowego użyta została w r. 1947 do wytwarzania nawozów sztucznych. Następna, indywidualna grupa odbiorców — sztuczne włókna, zużyła już tylko niespełna 10% produkcji, pozostałe zaś gałęzie wytwórczości uczestniczą niewielkim odsetkiem w ogólnej konsumcji kwasu siarkowego.

Wynika stąd, że produkcja kwasu siarkowego wciąż jeszcze decyduje i decydować będzie przez najbliższe lata o zaopatrzeniu rolnictwa w nawozy sztuczne, nade wszystko fosforowe. Wniosek ten ma podstawowe znaczenie również i dla polskiego przemysłu chemicznego.

T. Z.

Przemysł Chemiczny Stanów Zjednoczonych w 1947 r.

(„Chem. a. Eng. News", 5.I.47).

Przemysł Chemiczny USA rozwinął się niesłychanie w czasie ostatniej wojny i wzrasta nadal. Wskaźnik produkcji chemicznej dla 10 miesięcy 1947 r. wynosi średnio 412 (rok 1935—1939=100) i jest znacznie wyższy od wskaźnika dla całości produkcji przemysłowej USA (w 1947 r. = ca 185).

Wartość produkcji chemicznej w 1947 roku szacuje się na 7.514.000.000 dolarów. Szczególny wzrost wykazuje przemysł nieorganiczny, w organicznym zaś — związki alifatyczne; na szeroką skalę wykorzystuje się ropę i gazy ziemne jako surowce chemiczne.

Przeciętny zarobek robotnika za jedną godzinę wynosił w sierpniu 1947 r. 1,41 dolara, w innych przemysłach średnio 1,24 dol. Wskaźnik cen hurtowych wyrobów chemicznych wynosił w październiku 1947 r. 122 (rok 1926=100), ogólny zaś wskaźnik wyrobów przemysłowych w tym czasie 158.

Zakłady Przemysłu Chemicznego na prace badawcze przeznaczają od 2 do 3% obrotu. Na te cele zużyto 1947 r. 1.160 milionów dol., z czego 54% pochodzi z dotacji rządowej.

S.S.

ZE ŚWIATA

Chemikalia z tłuszczów

(„Chemical and Engineering News" 25, 836- 838, 1947. W. Ralston).

Otrzymywanie chemikalii z tłuszczów zostało opracowane przez laboratoria przemysłowe. W okresie wojennym zagadnienie to jest mało aktualne, gdyż tłuszcze są potrzebne przede wszystkim dla celów jadalnych. W normalnych jednak warunkach zastosowanie ich dla tych celów stanowi jedno z główniejszych zagadnień.

Punktem wyjściowym są kwasy tłuszczowe. Stanowią one przeciętnie około 90% tłuszczów, reszta to gliceryna i inne składniki. Znaczenie gliceryny jest powszechnie znane i jej zastosowanie ma miejsce w tysiącach procesów przemysłowych. Kwasy tłuszczowe są używane do wyrobu mydła przede wszystkim. Niedawno dopiero zwrócono uwagę na fakt, że mogą one być użyte do wyrobu wielu wartościowych tworzyw. Zaczęto badania i wyniki potwierdziły te przypuszczenia.

Zanim przystąpimy do omówienia zagadnienia, warto przypomnieć, że tłuszcze są istotnym składnikiem świata zwierzęcego i roślinnego. Są one bardzo rozpowszechnione, a badanie ich wykazuje ciekawe momenty. Świat roślinny syntetyzuje tłuszcze, przeprowadzając selekcję wytwarzanych kwasów. Właściwości tej do dziś nie umiemy wytłomaczyć. Tak np. nasienie rycyny zawiera oksy-kwas, kwas rycynowy, podczas gdy palmy zawierają nasycony kwas palmitynowy. Tłuszcz zwierząt jest wprawdzie częściowo zależny od tego, jakie tłuszcze zwierzę konsumuje, ale w razie głodzenia zwierząt stwierdzono, że ich tłuszcze wykazują zadziwiające podobieństwa. Wskazuje to, że obecność niektórych kwasów tłuszczowych jest rzeczą istotną również i dla życia zwierząt.

Stwierdzono wiele faktów, wiele uogólniono. Powszechnie znany jest fakt, że kwasy tłuszczowe mają prosty łańcuch i zawierają parzystą ilość atomów węgla. Zjawisko to przesądza, że i pochodne kwasów będą mieć łańcuch prosty, a tym samym ich pewne właściwości chemiczne i fizyczne dadzą się z góry ustalić.

Dla celów chemicznych ważne jest rozdzielenie mieszaniny kwasów tłuszczowych na poszczególne części składowe. Osiągamy to przez destylację w próżni metodą ciągłą. Jako wynik uzyskujemy kwasy techniczne czyste, lub mieszaninę pokrewnych sobie kwasów. Przy pomocy destylacji możemy rozdzielić kwasy według długości łańcucha. Nie możemy jednak rozdzielić kwasów według ich stopnia nasycenia. Dla tego ostatniego celu zastosowano krystalizację z rozpuszczalników. Bez ryzyka można przewidzieć, że w przyszłości obie te metody będą miały zastosowanie przy rozdzielaniu kwasów tłuszczowych.

Pochodne kwasów tłuszczowych można zgrubsza podzielić na dwie grupy. Pierwsza, którą uzyskujemy przez modyfikację łańcucha atomów w drobinie kwasów. Tak np. kwas olejowy zamieniamy na dwuoksystearynowy przez ostrożne utlenienie. Przy silniejszym utlenieniu otrzymujemy mieszaninę kwasów pelargonowego i azelainowego. Ten ostatni jest dziewięcioczłonowym kwasem dwu-karboksylowym i ma zastosowanie dla syntezy wielu plastyków, sztucznych włókien i substancji pokrewnych.

Drugi typ pochodnych kwasów tłuszczowych otrzymujemy przez reakcje chemiczne grupy karboksylowej. Tą drogą możemy uzyskać dosłownie tysiące związków, z których liczne zyskały zastosowanie w technice. Przyjrzyjmy się najpierw tej właśnie grupie.

Działając w fazie gazowej lub ciekłej na kwasy amoniakiem w podwyższonej temperaturze, zamieniamy je na amidy, które później przechodzą w nitryle.

$$RC(=O)OH + NH_3 \longrightarrow RC(=O)NH_2 + H_2O$$

Tworzenie się nitryli z amidów jest poprzedzone przegrupowaniem śródcząsteczkowym. Wysuwa się ono na plan pierwszy, gdy pracujemy w fazie płynnej. Studia autora w fazie par wskazują, że reakcja jest raczej kompleksowa. Przesunięcia równowagi zależą od stosunków względnych sorpcji i desorpcji

składników reakcji i powierzchni katalizatora.

Przy pomocy tej prostej reakcji osiągnięto możność zmiany kwasów tłuszczowych w inne związki. Jest ona jakby klinem, umożliwiającym inne syntezy. Nitryle bowiem mają temperaturę topnienia i wrzenia znacznie poniżej odpowiednich temperatur kwasów. Obecność azotu 3 razy wiązanego — C ≡ N nadaje im aktywność chemiczną. Są one plastyfikatorami dla niektórych polimerów, a grupa nitrylowa nadaje im możność zastowania z wielu substancjami. Niektóre (specjalnie nitryle laurynowe) działają odpędzająco na owady. Tę samą właściwość mają wyższe homologi pomimo faktu, że są one zasadniczo bezwonne dla ludzi. Właściwością wyróżniającą nitrylów o długim łańcuchu jest ich łatwość rozszczepienia termicznego bez utraty lub modyfikacji grup polarnych. Rozpad ten (cracking) następuje w warunkach identycznych, jak w przemyśle naftowym dla węglowodorów.

Uwodorniając nitryle, otrzymujemy aminy lub alkiloamonowe związki, które mają właściwość zmiany napięcia powierzchniowego cieczy. Aminy wysokodrobinowe są nierozpuszczalne w wodzie. Ich rozpuszczalne sole mają duże znaczenie w organice.

Zwilżacze.

Większość zwilżaczy wyróżnia się obecnością długich łańcuchów z conajmniej jedną grupą, powodującą ich rozpuszczalność w wodzie. W roztworach wodnych rozcieńczonych działają one, jak zwykłe elektrolity. Jednak w pewnych krytycznych stężeniach, zależnych od związku, pewna ilość pobliskich drobin skupia się w cząstkę zespołową tzw. micellę. W tym stanie mamy równowagę między wolnymi jonami, jonami zespołowymi i cząstkami zespołowymi. Liczne zastosowania koloidalnych elektrolitów zależą właśnie od obecności tych micell. Właściwości czyszczące i emulgacyjne mydeł zależą np. od obecności micelli mydła.

Sole amonowe należą do klasy znanej jako elektrolity koloidalne katjonowe. Związki te różnią się od znanych elektrolitów anjonowych, jakim jest np. mydło, tym, że długi łańcuch węglowodorów jest w dodatniej grupie drobiny. Można to zaobserwować, porównując zachowanie się roztworów laurynianu sodowego i chlorowodorku dodecyl-aminy. Oba związki zawierają prosty łańcuch dwunastoatomowy. Struktura ich jednak jest odmienną:

$(CH_3(CH_2)_{10}C(=O)O)^-\ Na^+$ laurynian sodowy

$(CH_3(CH_2)_{11}NH_3)^+\ Cl^-$ chlorowodorek dodecylaminy

Niezwykłe zachowanie się soli aminowych jest wywołane faktem, że długi łańcuch ma ładunek dodatni. Krzemionka i krzemiany adsorbują ją silnie. Włókno szklane i włókna, zawierające zaadsorbowany film aminów, są wielokrotnie odporniejsze na rozerwanie, niż włókna nie „natłuszczone" .

Ślady aminów, zaadsorbowanych na krzemianach, zapobiegają koagulacji asfaltu. Dzięki temu drogi asfaltowe z dodatkiem aminów są trwalsze, niż bez dodatku.

Materiały budowlane okrzemkowe stają się odporne na działanie wody po wysyceniu roztworem soli aminowych.

Niezwykłe zdolności adsorbcyjne soli aminowych zapewniły im duże znaczenie w czynnikach flotacyjnych. W tych procesach sole aminowe odwracają zwykły tryb postępowania przy flotacji, gdyż pływać zaczynają krzemiany. To jest właśnie przyczyna, że znaczna większość fosforytów w USA jest spławiana przy pomocy aminów, podobnie jak i sole potasowe. Zarówno, jak i fosforyty, są nadzwyczaj ważnymi substancjami rolniczymi i jest ciekawe, że właśnie chemikalia, robione z tłuszczów, zapewniają glebie lepsze warunki produkcyjne. Podobnie uznano aminy za bardzo przydatne dla flotacji rud żelaza. Liczne zastosowania soli aminowych zależą od ich zachowania fizykochemicznego. Synteza tych aminów jest już w toku.

Drugim zjawiskiem, związanym z aminami wysokodrobinowymi jest ich zdolność do tworzenia kompleksowych soli z ciężkimi metalami. W tych kompleksach występują wiązania pomocnicze, a związki są strukturalnie podobne do kompleksów metaliczno-amoniakowych, opisanych przez Wernera. Te kompleksy łączą w sobie właściwości bak-

teriobójcze i owadobójcze zarówno metali, jak i aminów. Ostatnio okazało się, że chronią odzież od moli i pleśni, nadają się jako środki dezynfekcyjne dla nasion i innych zastosowań rolniczych.

Gdy trzeciorzędowe aminy potraktujemy chlorowcami alkilów, siarczanami lub pewnymi estrami, przechodzą one w czwartorzędowe aminy.

Czwartorzędowe związki amonowe zawierające prócz grupy NV, co najmniej jeden długi łańcuch alkilowy lub grupę alkilową, należą do elektrolitów kationowych. Ryby w lodzie ze śladami tych związków mogą być przewożone przez dłuższy czas bez rozkładu.

Dresen.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

W. BRYTANIA

Zastępczy materiał budowlany

Brak drzewa budulcowego, spowodowany znaczną dewastacją lasów w okresie wojny, czyni wciąż aktualnym problem znalezienia odpowiedniego materiału zastępczego. Zagadnienie to jest tym trudniejsze do rozwiązania, że z góry wyklucza się możliwości zastosowania drogich surowców i skomplikowanych metod technologicznych, któreby nadmiernie podniosły cenę uzyskanego produktu. Ażeby spełnić właściwe swe zadanie, otrzymany materiał powinien być możliwie tani i łatwy do masowej produkcji. W tych warunkach wysiłki idą głównie w kierunku odpowiedniego przerobu wszelkich małowartościowych odpadków drzewnych, co było już częściowo stosowane w Niemczech w okresie wojny. W tym celu drobno mielone trociny drewna miesza się z dodatkami odpowiednich żywic syntetycznych, prasuje, a następnie ogrzewa, przy czym następuje związanie poszczególnych cząstek drzewa w jednorodną twardą masę.

Doświadczenia, przeprowadzone w Instytucie Inżynierii Budowlanej w Gotenbergu, w Szwecji, wykazały, że doskonałe wyniki osiąga się przez zastosowanie „radio heating" do ogrzewania sprasowanej masy. Proces „wiązania" trwa tutaj tylko parę minut, przy czym produkcję można prowadzić w sposób ciągły. Otrzymany materiał posiada ciężar właściwy 0,3—1,0, przy czym lżejsze odmiany (0,3—0,5) mają dobre własności izolacyjne cieplne, podczas gdy cięższe (0,5—1) stanowią zupełnie niezły materiał budowlany o dość wysokich własnościach mechanicznych. Np. dla materiału o ciężarze właściwym 0,6 moduł elastyczności wynosi średnio 20.000 kg/cm², podczas gdy wytrzymałość na rozerwanie 100 kg/cm².

Przy zanurzaniu materiał nasiąka wodą, co jest spowodowane częściowo obecnością cząstek drzewa, a częściowo — włoskowatymi własnościami drobnych kanalików w materiale. Wskutek zawartości środka wiążącego własności mechaniczne obniżają się nieznacznie, a po wysuszeniu materiał odzyskuje je całkowicie. Odmiany o średnim ciężarze właściwym znajdują zastosowanie do wytwarzania parapetów okiennych, drzwi, framug itp., podczas gdy cięższe gatunki okazały się bardzo odpowiednim materiałem do wyrobu podłóg. Dla celów specjalnych, gdzie pożądane są wyższe własności wytrzymałości, można wzmocnić materiał przez zastosowanie specjalnych prętów metalowych.

Problem znalezienia odpowiedniego materiału zastępczego dla drzewa budulcowego wzbudza również wielkie zainteresowanie w Anglii. Jak donoszą pisma fachowe, w styczniu 1947 r. nastąpiło otwarcie pierwszej wytwórni tego typu materiału, noszącego nazwę „Plimber", jako produktu British Plimber Ltd, London.

Metoda, podobna w ogólnych zarysach do poprzednio opisanej, jest całkowicie zautomatyzowana i przebiega w sposób ciągły, różni się jednak zasadniczo tym, że nie stosuje się w niej „radio-heating", a tylko ogrzewanie w piecu tunelowym, w którym każda forma przebywa 14—24 godzin, zależnie od pożądanych własności materiału. Dzienny przerób wynosi 30—40 ton odpadków drzew-

nych. Jako środek wiążący stosuje się żywice mocznikowo — formaldehydowe specjalnego typu, produkowane przez I.C.I. i dostarczane do wytwórni w postaci emulsji.

Równocześnie inna firma angielska, British Artificial Resin Ltd, opracowała pewną odmianę tej metody, która również weszła już w życie. W metodzie tej stosuje się 10% żywicy krezolowo formaldehydowej na 90% trocin drzewnych, ciśnienie prasy wynosi 200 – 300 psi., temp. 165°C, przy czym ogrzewanie przeprowadza się za pomocą promieni podczerwonych. Opisane wyżej metody mają wszelkie szanse rozwoju, do czego przyczynia się zarówno niska cena głównego surowca wyjściowego, jak i rodzaj zastosowania procesu, odpowiedniego do masowej produkcji.

Plastics IX — XI 1947 r., I. 1948 r.

FRANCJA

Kauczuk syntetyczny w Polsce

(„Chimie et Industrie" — Grudzień 1947 r.).

Inż. Szukiewicz, doradca rządu Stanów Zjednoczonych w sprawach syntetycznego kauczuku, przedstawił rządowi polskiemu w Warszawie program wytwarzania tego produktu w Polsce.

Autor przypomina, że w 1937 r. produkcja światowa kauczuku syntetycznego dochodziła do 70.000 ton. Produkcja ta wzrosła gwałtownie w czasie wojny i już w 1944 r. osiągnęła 1.500.000 ton, z czego 850.000 w USA. Obecnie Stany Zjednoczone wytwarzają 1.200.000 ton kauczuku syntetycznego rocznie.

Polska rozpoczęła wytwarzanie tego produktu („Ker") w 1938 r.

W okresie wojny powstały również liczne fabryki kauczuku syntetycznego we Włoszech, w Japonii i w Kanadzie.

Wskutek udoskonalenia procesu technologicznego obniżono cenę kosztu i udoskonalono jakość produktu. Cena 1 kg kauczuku syntetycznego w Stanach Zjednoczonych wynosiła w 1943 r. 0,74 dol., w 1945 r. 0,60 dol., w 1946 r. 0,41 dol. Jakość produktu amerykańskiego przewyższa jakość niemieckiej buny.

Kauczuk syntetyczny zastępuje coraz częściej naturalny.

W 1938 r. zużyto w Polsce 8.000 ton kauczuku. Przypuszczalne obecne zapotrzebowanie wynosi 20.000 ton rocznie, a za 20 lat osiągnie ono 50.000 ton.

Jako surowiec do produkcji kauczuku można zastosować w Polsce węgiel, albo alkohol etylowy.

W Niemczech stosują w tym celu węgiel; przyjęta metoda produkcji jest bardzo skomplikowana, zaś cena kosztu bardzo wysoka. Zużycie prądu wynosi 40.000 kWh/1 tonę buny.

W Polsce bardziej wskazane byłoby zastosowanie alkoholu etylowego. Przed wojną Polska produkowała 40.000.000 ton ziemniaków, z czego 3.500.000 przerabiano na alkohol. Produkcja alkoholu wynosiła 86.000.000 litrów zdolność produkcyjna gorzelń była dużo większa i wynosiła około 150.000.000 litrów.

Polska będzie obecnie produkowała około 35.000.000 ton ziemniaków. Przerabiając około 10% na alkohol, otrzymanoby 350.000.000 litrów 100%-wego C_2H_5OH. Przy przerobie 50% alkoholu na kauczuk syntetyczny otrzymalibyśmy 44.000 ton butadienu, które dałyby 7.000 ton syntetycznego kauczuku. Polska produkowałaby bunę S i niewielką ilość buny N.

Według metod radzieckich uzyskuje się butadien z alkoholu etylowego za pomocą jednej reakcji. Według metody polskiej, opracowanej przez Chemiczny Instytut Badawczy, stosuje się inny katalizator i inne procesy technologiczne. Według polskiej metody uzyskuje się ze 100 kg alkoholu.

33 kg butadienu.
5,5 kg butylenu,
6 kg etylenu.

Autor proponuje w ciągu pierwszych 10 lat zastosowanie wyłącznie polskiej metody przerobu alkoholu. W następnych latach, gdy elektryfikacja w kraju poczyni znaczne postępy i wzrośnie wydobycie węgla, będzie można wytwarzać butadien, przyjmując węgiel jako surowiec.

Wobec wysokich kosztów budowy, pierwsza fabryka winna być nastawiona na wydajność 6.000 ton kauczuku, z czego 5.000 ton buny S, 700 ton kauczuku sodowego i 300 ton buny N.

Budowa fabryki na 6.000 ton buny kosztowałaby 3—8 milionów zaś koszt aparatury wyniósłby 1—3 milionów dolarów. Z. R.

Zalety metalowych opon

(„India Rubber World" — wrzesień 1947 r.)

W kwietniowym numerze „Revue Générale du Caoutchouc" rozpatrzono zalety wynikające z zastąpienia kordu z bawełny lub rayonu kordem z drutu stalowego w zastosowaniu do opon wozów ciężarowych firmy Michelin. Zdaniem autora pierwszą dodatnią cechą tego kordu jest możność wyrabiania go z produktów krajowych, podczas gdy zarówno bawełna jak i surowce do wytwarzania rayonu są pochodzenia zagranicznego.

Dalej kord z drutu stalowego o średnicy 9/10 mm może utrzymać ciężar 100 kg, podczas gdy kord z bawełny o tej samej średnicy rwie się już pod obciążeniem 9 kg.

W wyniku tych wyższych własności wytrzymałościowych cztery warstwy kordu z stali mogą zastąpić 16 lub nawet 20 warstw kordu bawełnianego, stosowanego dotychczas do opon wozów ciężarowych.

Równocześnie zaznacza się, że cztery warstwy kordu z drutu stalowego są dwa razy wytrzymalsze w normalnej temperaturze, aniżeli 16 warstw kordu bawełnianego, a cztery razy wytrzymalsze w temperaturze 120°C. Dalej autor podkreśla znacznie większą trwałość tych opon, tak, że po zdarciu jednego protektora można go zastąpić innym, co jest zupełnie niemożliwe przy normalnych oponach.

Zastosowanie drutów metalowych umożliwia użycie opon o mniejszych rozmiarach, a równocześnie pozwala na obniżenie środka ciężkości opony, co jest korzystne zwłaszcza przy hamowaniu. Nowe możliwości, powstałe wskutek wprowadzenia „metalowych" opon, pociągną za sobą cały szereg problemów, dotyczących zmian konstrukcji samego wozu, które czekają na właściwe rozwiązanie.

Niepalna masa plastyczna.

Zakłady przemysłowe Victor Chemical Works ujawniły niedawno otrzymanie monomeru fosforanu dwuallilofenolowego, który polimeryzuje na masę termoreaktywną, wykazującą znaczną odporność na działanie ognia, gdyż po wyjęciu z niego gaśnie samorzutnie już po upływie 30 sek.

Monomer ten polimeryzuje również z innymi monomerami, jak metakrylan metylu, octan winylu, ftalan dwuallilu, sukcynian dwuallilu, szczawian dwuallilu itp. przy czym otrzymane polimery mieszane są również odporne na zapalenie.

I tak np. przy polimeryzacji mieszanej z tak zapalnym materiałem jak metakrylan metylu, przy zawartości fosforanu dwuallilofenolowego powyżej 20% całej masy, uzyskuje się niepalne tworzywa o charakterze termoreaktywnym.

Nowa żywica znajdzie prawdopodobnie szerokie zastosowanie zwłaszcza jako dodatek do innych mas plastycznych.

W Ameryce rozpocznie się w niedługim czasie produkcja tego tworzywa na skalę techniczną.

U. S. A.

Produkcja benzyny syntetycznej

B. H. Weil, John C. Lang (Petroleum Refiner 25, 11, 153—164).

Podstawy ekonomiczne i obecny stan zagadnienia w St. Zjednoczonych.

Zasoby ropy w Stanach Zjednoczonych są ogromne (2.8 bilj. ton znane; nieodkryte — oszacowane na 6,5 bilj. ton) jednak koszt wydobycia ropy wzrasta. Tańszą ropę możnaby importować ze Środkowego Wschodu, gdzie zapasy są niemal trzykrotnie większe, ale przy obecnym układzie stosunków międzynarodowych nie można być pewnym nieprzerwanej dostawy. Opracowany w Europie i dość dokładnie znany proces otrzymywania syntetycznego paliwa płynnego (syntiny) pozwala budować instalacje przemysłowe na wielką skalę. Przed przystąpieniem do budowy fabryki syntiny w Stanach Zjednoczonych należy rozpatrzyć zarówno techniczne jak i ekonomiczne dane. Dalszych postępów technicznych w produkcji syntiny należy oczekiwać przez zastosowanie następujących ulepszeń katalizatora w upłynnionej postaci, ciągłej lub nawet podziemnej gazyfikacji węgla, oraz dalszego przerobu produktów syntezy. Poniższa tabela podaje zestawienie ważniejszych metod produkcji zastępczych paliw płynnych.

Kalkulacja uwodornienia węgla odnosi się do węgla bitumicznego, kalkulacja syntiny z węgla do wszystkich gatunków węgla. Uwzględnione są tylko te zasoby łupków i piasków bitumicznych, które obecnie nadają się do eksploatacji. Koszty gazoliny podane są bez uwzględnienia produktów ubocznych i kosztów transportowych. Cyfry inwestycyjne są oparte na przestarzałych metodach produkcji.

Dane, dotyczące różnych surowców i metod produkcji paliw zastępczych, wykazują, że proces produkcji syntiny jest najbardziej ekonomiczny. Koszt produkcji benzyny z gazu ziemnego byłby jeszcze niższy, lecz zasoby gazu są stosunkowo niewielkie.

Kalkulacja procesu z węgla. Stany Zjednoczone Ameryki Płn. posiadają olbrzymie

Tabela 1.

Surowce i metody.

	Węgiel		Gaz ziemny	Łupki bitumiczne	Piaski bitumiczne
	Uwodornienie	Proces produkcji syntiny	Proces produkcji syntiny		
Całkowite zasoby płn. ameryk. (ocena ilości w bilj. ton)	4000	4000	>3	>400	>500
Procent zasobów łatwo dostępnych do eksploat.	26	50 — 100	10 — 25	?	1
Potencjalna wydajność benzyny z najłatwiej dostępnych źródeł (bilj. ton)	116	350—700	0,23—0,45	5,8	0,23
Koszt benzyny (cena za 1 litr)	4× — 6,4	1,6×—4,7	1,3× — 2,4	2,1× — 4	2,1 — 3,1
Inwestycje (dolary na 1 t benzyny dziennie)	56000× —115000	24000× — 86000	19000× — 40500	27600	11500 — 28400×

Cyfry oznaczone krzyżykami (×) są bardziej wiarogodne.

zapasy węgla różnych gatunków (antracyt, węgle bitumiczne, subbitumiczne, lignity). Stary proces otrzymywania syntiny, oparty na gazie wodnym, wymaga węgla o własnościach koksujących, ale nowsze metody (zwłaszcza ciągłej gazyfikacji) pozwalają na stosowanie niemal wszystkich gatunków węgla. Zacznie się oczywiście od najgorszych do czasu opracowania procesu z droższych. Obecnie do syntezy bierze się pod uwagę węgiel bitumiczny.

W procesie syntiny z 4 — 4,5 t koksu (co odpowiada 5 — 6 t węgla) otrzymuje się 1 t surowych produktów o śr. cięż. wł. 0,8 czyli z 1 t węgla — 150 do 190 kg syntiny. Przy zastosowaniu ciągłej gazyfikacji można z 1 t węgla otrzymać nawet 325 kg surowych produktów. Wydajność z węgla subbitumicznego i lignitów byłaby niższa.

Ażeby dostarczyć węgla do produkcji syntiny, należałoby uruchomić nowe kopalnie do chwili rozwiązania kwestii gazyfikacji podziemnej. Ilość osób, zatrudnionych przy wydobyciu węgla i produkcji 11,5 tys. ton (100.000 baryłek) benzyny syntetycznej dziennie, odpowiada mniej więcej ilości zatrudnionych przy wierceniach i rafinacji ropy (dane z 1939 r.).

Koszty inwestycyjne w kopalniach wynoszą 5 dolarów na tonę węgla rocznie. Fabryka, produkująca 11,5 tys. ton benzyny dziennie, musiałaby zainwestować w kopalniach około 150.000.000 dolarów przy 300 dniach pracy rocznie.

Wg. danych R. Russela inwestycje w fabryce, produkującej metodą Fischer - Tropscha 11,5 tys. ton dziennie benzyny z węgla wynoszą ok. 760.000.000 dol. wg. innych 1.000.000.000 — 1.667.000.000 dol. Fabryki tych samych rozmiarów produkcji, pracujące wg. nowej metody amerykańskiej, będą wymagały inwestycji 100.000.000 dolarów. Całkowite inwestycje (łącznie z kopalniami węgla) wynosiłyby 21.500 dol. na 1 tonę dziennej produkcji.

Koszt jednego litra benzyny, otrzymanej z węgla bitumicznego europejską metodą pośrednio przez koks wynosi 5 centów (łącznie z 10% deprecjacji) do 6,3 centa za 1 litr F. C. Keith podaje, że przy zastosowaniu bezpośredniej gazyfikacji węgla i syntezy metodą Hydrocol, 1 l. benzyny będzie kosztował 1,6 centa przy cenie 2 dolarów za tonę węgla.

Zapotrzebowanie stali określa się na 77 — 124 t na 1 tonę dziennej produkcji, czyli fabryka, produkująca wg. starej metody 11,5 tys. ton dziennie syntetycznej benzyny, potrzebuje 890.000 — 1.400.000 ton stali. Według nowej, amerykańskiej metody — ilość stali będzie kilkakrotnie mniejsza.

Kalkulacja produkcji z gazu ziemnego.

Ponieważ zasoby gazu ziemnego w Stanach Zjednoczonych są b. wielkie (oblicza się na 5,5 tryliona m³), a przy produkcji syntiny z węgla otrzymuje się również gaz o wysokiej wartości opałowej, a więc możliwe jest używanie gazu ziemnego jako surowca w okolicach obfitujących weń, a „syntetyczny gaz ziemny" z węgla będzie skutecznie konkurował z naturalnym w okolicach odległych od pól gazowych. Kalkulacja zależy od kosztów transportu. P. C. Keith oblicza, że wydajność cieplna netto procesu, tj. stosunek wartości opałowej produktu do wart. opałowej węgla (łącznie z węglem zużytym jako paliwo w fabryce) wynosi 80%, czyli tona węgla o wart. opał 7200 kcal/kg da 566 m³ gazu do syntezy.

Kalkulacja opiera się na wydajności 0,373 kg benzyny z 1 m³ gazu ziemnego (jako surowiec i paliwo), czyli 1 tona benzyny z 2700 m³ gazu. Odpowiada to cyfrom niemieckim. Wydajność benzyny opiera się na maksymalnej jej produkcji przez krakowanie innych produktów surowych. O ile zależy na innych produktach, jak np. na paliwie do silników Diesla, ilość bezyny z 1 m³ gazu ziemnego jest oczywiście mniejsza.

P. C. Keith twierdzi, że za kilka lat metoda Hydrocol umożliwi otrzymanie 1 tony surowego oleju z 1700 m³ gazu ziemnego (wliczając w to gaz na opał).

Obecnie w Brownsville (Texas) firma Hydrocol buduje kosztem 15 milj. dolarów fabrykę syntetycznej benzyny, obliczoną na przerób 1,8 mil. m³ gazu ziemnego dziennie. Fabryka ta będzie produkować dziennie 673 t paliwa motorowego, o liczbie oktanowej 80 CFRM lub 88—90 CFRR i prężności pary wg. Raida 0,068 atm., 164 t oleju Diesla, o c. wł. 38° API 0,834 i punkcie stygnięcia poniżej —18°C, i 68 t surowych alkoholi w roztworze wodnym.

Znajduje się tu głównie: aldehyd octowy, aceton, alkohole etylowy, propylowy, butylowy, amylowy i wyższe.

Poszczególne fazy procesu:

1) Oddzielenie z gazu zasilającego, gazoliny i butanu (ze 100 m³ gazu ok. 3,32 litra);

2) Otrzymanie 1,13 milj. m³ tlenu o wysokiej czystości, sprężenie go do 5,25 atm. Koszt 1 m³ tlenu 0,17 centa. Koszt inwestycji w fabryce tlenu 3.500.000 dolarów, amortyzacja 12,5% rocznie bez obciążeń na moc i wodę, ponieważ otrzymuje się je jako produkty uboczne w egzotermicznej reakcji syntezy.

3) otrzymanie wymaganej do syntezy mieszaniny tlenku węgla i wodoru przez częściowe spalanie 1,83 mil. m³ gazu ziemnego w tlenie.

4) Konwersja gazu do syntezy pod ciśn. 17,5 atm. na „Tanim żelaznym katalizatorze" w wysokim stopniu rozdrobnionym, który krąży podobnie jak katalizator płynny.

5) Oddzielenie produktów syntezy przez frakcjonowanie i adsorbcję.

6) Wydzielenie z gazoliny związków tlenowych, polimeryzacja butylenu i propylenu.

7) Produkcja i reaktywacja katalizatora.

Dane z różnych źródeł do tej fabryki nie zgadzają się w szczegółach, ale zasadniczy proces przedstawia się jak wyżej.

Kalkulacja.

Keith twierdzi, że przy cenie 1 m³ gazu ziemnego 0,177 centa, licząc olej Diesla po 0,9 centa za litr, surowe alkohole po 1,1 centa za 1 kg, — koszt 1 l. benzyny, obliczony bez obciążenia kosztami kapitału, wyniesie 0,66 centa. Po doliczeniu oprocentowania kapitału, deprecjacji i amortyzacji koszt 1 l. benzyny wyniesie 1,39 centa.

Jeśli cena gazu ziemnego z biegiem czasu wzrośnie nawet do 0,6 centa za 1 m³ to na skutek ulepszeń metody Hydrocol przy produkcji 1 t oleju o gęst. 30° API (0,876) z 1700 m³ gazu koszt 1 t oleju do rafinacji wyniesie 10 dolarów.

Wg. danych Roberta P. Russela koszt 1 l. benzyny przy cenie jak wyżej 1 m³ gazu ziemnego 0,177 centa w fabryce, pracującej metodą Fischer - Tropscha, wyniósłby 2,3 centa.

Mimo podanej kalkulacji cen istnieje opinia, że produkcja samej syntetycznej benzyny bez produktów ubocznych nie wytrzymałaby konkurencji z produkcją benzyny z ropy naftowej. Jeśli nie będzie zbytu na produkty uboczne (pojemność rynku jest ograniczona), proces nie opłaci się. Oponenci twierdzą, że również gaz ziemny jako surowiec tylko w wypadku dostatecznie niskiej ceny (istnieje obawa, że zdrożeje przy dużym zapotrzebowaniu) wytrzyma handlowo konkurencję ropy naftowej, lub o ile ropa dojdzie do ceny 13,5 — 15 dolarów za tonę. Właściwie w kalkulacji nie powinno się uwzględniać produktów ubocznych. Wiele związków, zawierających tlen, można skonwertować przez kracking lub uwodornienie.

W każdym razie obliczone koszty dowodzą, że produkcja syntiny, oparta na gazie ziemnym, prawie może wytrzymać konkurencję ropy w produkcji benzyny i produktów ubocznych. P. C. Keith twierdzi, że 1 t syntetycznego surowego oleju odpowiada 1,4 t ropy naftowej, licząc na produkty możliwe do otrzymania.

Koszt budowy fabryki syntetycznej benzyny z gazu ziemnego o dziennej produkcji 11,5 tys. ton wg. wzoru europejskiego wynosi 477.000.000 dol., natomiast wg. nowej metody amerykańskiej — 220.000.000. Cyfry te są niewiele wyższe od inwestycji, potrzebnych dla eksploatacji i rafinacji ropy, chociaż nie zawierają kosztów inwestycji dla gazu ziemnego. Fabryka na wielką skalę zamortyzowałaby się w ciągu 8 lat, a w połączeniu z fabryką chemiczną — w ciągu 3 lat.

Koszt budowy wspomnianej wyżej f-ki w Brownsville—Teksas wyniesie 15.000.000 dol. Gdyby miała ona produkować wyłącznie benzynę (bez oleju Diesla i chemikaliów) koszty inwestycji wzrosną do 22.000 dol. na 1 t dziennej produkcji. Przez ekstrapolację (nieściśle) można obliczyć, że fabryka o produkcji dziennej wyłącznie 11,5 tys. ton benzyny kosztowałaby 260.000.000 dol. Zapotrzebowanie stali w fabryce opartej na gazie ziemnym wg. metody europ. wynosiłoby 57 ton na 1 tonnę dziennej produkcji, fabryka według nowej metody ameryk. zużywa 24,5 ton stali na 1 tonę dziennej produkcji.

Analiza wydajności procesu. Z 1 m³ metanu teoretycznie można otrzymać ok. 0,86 litr. paliwa motorowego. Wartość opałowa tej objętości paliwa motorowego wynosi 75% wartości opałowej 1 m³ metanu. Ponieważ część metanu zawsze zużywa się jako paliwo,

więc wydajność jest zawsze mniejsza niż 75% wartości opałowej metanu, użytego do procesu. Polepszenie wydajności reakcji a zwłaszcza techniki produkcji gazu do syntezy zmniejszy ilość potrzebnego gazu tak, że wydajność netto w fabrykacji na wielką skalę osiągnie 0,6—0,66 l. benzyny z 1 m³ metanu.

Trzeba podkreślić, że niska cyfra wydajności cieplnej procesu przemiany węgla na benzynę odnosi się do starej metody produkcji. Przy zastosowaniu nowej metody produkcji znacznie mniej węgla potrzeba do otrzymania 1 kg benzyny tak, że % wartości opałowej węgla zamieniony na benzynę osiągnie cyfry dla gazu ziemnego. Poza tym trzeba pamiętać, że wydajność cieplna w lokomotywie parowej wynosi 5%, w silniku Diesla 25%.

Wydajność procesu produkcji syntiny.

Surowiec	Ilość kg surowca do prod. 1 kg benzyny	Ilość ciepła potrzebna do prod. 1 kg benzyny	Ilość ciepła zawarta w 1 kg benzyny	% wart. opałowej surowca zamieniony na benzynę
Węgiel	5,27 kg	35600 kcal/kg	11000	31,0
Metan (met. europ.)	1,97 kg (3,38 m³)	25850 „	11000	42,3
Metan (nowa met. amerykańska)	1,72 kg (2,96 m³)	22700 „	11000	48.3

Obecnie, poza firmą Hydrocol, w Ameryce nad zagadnieniem syntetycznej benzyny pracuje szereg towarzystw prywatnych, a państwo przeznaczyło na prace badawcze 30 miln. dol. na okres 5-cioletni. Niektóre koncerny budują fabryki doświadczalne, inne planują już fabryki na dużą skalę. M. J.

Radioaktywny izotop węgla i jego zastosowanie w syntezie chemicznej

(„Science" – USA)

Drogą termicznej dyfuzji wydzielono z naturalnego metanu tzw. biometan, $C^{13}H_4$ w ilości 600 l, zawierający ca 20 l, tj. 12% $C^{13}H_4$. Ten poddano destylacji i oczyszczeniu w wysokiej próżni i otrzymano koncentrat o zawartości 65 — 70% $C^{13}H_4$; zawartość metanu $C^{14}H_4$ wynosiła ca 20%. Zamieniono go na CaC^*O_3 i zmierzono aktywność tego preparatu.

Wysuwa się teorię, że radioaktywność tego metanu pochodzi od działania promieni kosmicznych.

(E. C. Anderson i W. F. Libby „Science" Vol. 105 (1947) 576). Opierając się na nowych metodach syntezy, opracowanych przez Gilmana i współprac. (J. Amer. chem. Soc. 62(1940)2327 I); (J. Amer. Chem. Soc. 62(1940)446 II); (J. Amer. Chem. Soc. 63 (1941)2844 III), syntetyzowano w myśl niżej przytoczonych reakcyj produkty chemiczne, zawierające w swoim składzie radioaktywny węgiel.

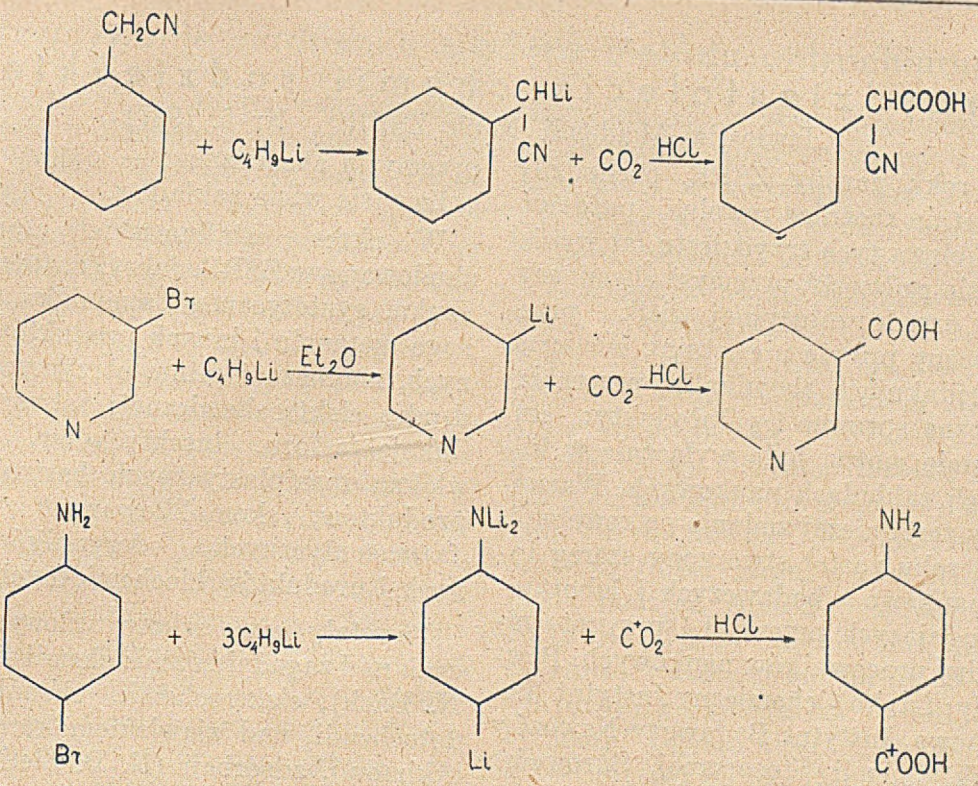
Przy zastosowaniu C^*O_2 (radioaktywnego), otrzymanego z BaC^*O_3, w niżej przytoczonej reakcji powstanie kwas nikotynowy, mający czynny węgiel w grupie karbonylowej (str. 107).

W podobny sposób syntetyzowano radio aktywny testosteron. Syntezę tę przeprowadzono w sposób następujący: (str. 107).

Otrzymany produkt ma aktywność $1{,}45 \times 10^4$ uderzeń/min/mili-mol.

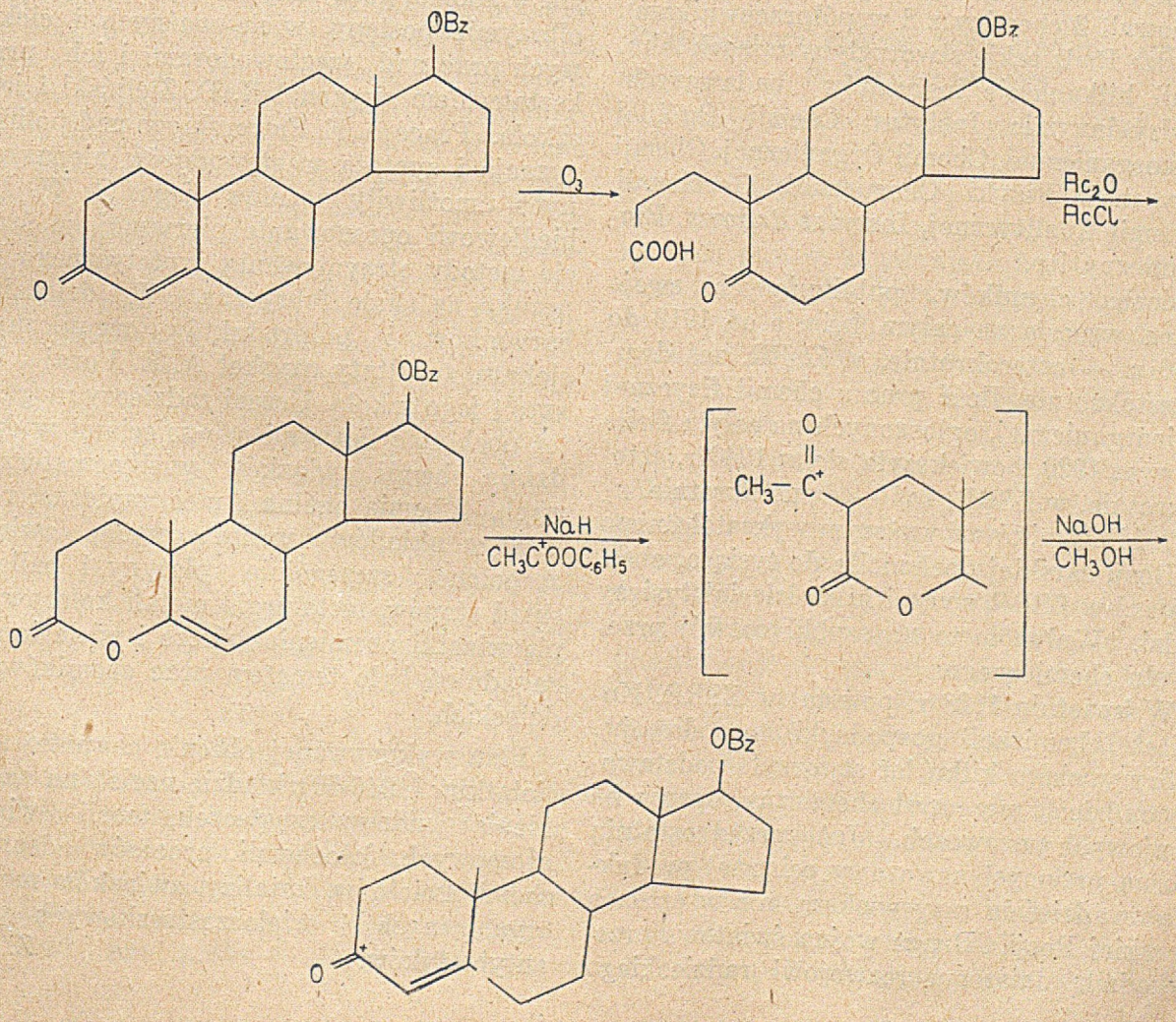
(„Science" Vol. 106 (1947) 248).

Z. Eck.



(Science Vol. 106 (1947) 277).

Bz = benzoilo
Ac = CH_3CO-



Z. S. R. R.

Trzydziestolecie chemii radzieckiej

(„Izwiestia Akademii Nauk ZSRR" Nr 5. 1947)

W 1947 roku narody ZSRR. obchodziły trzydziestoletnią rocznicę rewolucji październikowej. W ciągu tych trzydziestu lat wzrósł i rozwinął się radziecki przemysł chemiczny.

W Rosji przedrewolucyjnej wielki przemysł chemiczny prawie nie istniał. Nieliczne fabryki, produkujące chemikalia, przerabiały zagraniczne surowce i półprodukty; studiować chemię można było wyłącznie w kilku wyższych zakładach naukowych. Warunki te uległy zasadniczej zmianie po rewolucji. W 1918-20 roku został stworzony szereg instytutów naukowo - badawczych i laboratoriów, obsługujących przemysł i przygotowujących kadry pracowników naukowych. Powstały wtedy: fizyko - chemiczny Instytut im. Ł. J. Karpowa, Instytut Badawczy Nawozów Sztucznych, Chemii Stosowanej, Surowców Mineralnych i inne.

Do czasów rewolucji istniało w Akademii Nauk tylko jedno laboratorium, w którym pracowali 3 chemicy z 8 współpracownikami. Władze Radzieckie stworzyły w ramach Akademii kilkanaście instytutów badawczych, między innymi: Instytut Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Chemii Organicznej, Chemii Fizycznej, Fizyki Chemicznej, Geochemii i Chemii Analitycznej, Instytut Radowy, Biochemiczny itp.

Liczba chemików, publikujących swoje prace, wzrosła na całym świecie od 1913 do 1940 r. — czterokrotnie, w ZSRR. zaś dwudziestokrotnie. Ilość prac z chemii fizycznej i nieorganicznej, ogłoszonych na całym świecie w r. 1920, powiększyła się w 1940 r. czterokrotnie, w ZSRR. zaś — dwustukrotnie.

Ilość chemików z wyższym wykształceniem w Rosji carskiej dochodziła do tysiąca, obecnie zaś w ZSRR wynosi kilkadziesiąt tysięcy ludzi. Wpłynęło to na szybki rozwój przemysłu chemicznego.

W kwietniu 1928 r. powstał w ZSRR. Komitet „chemizacji gospodarki narodowej", który w ciągu kilku lat stworzył podstawowy radziecki przemysł chemiczny, oparty na krajowych surowcach. Już przed ostatnią wojną przemysł nawozowy osiągnął produkcję dwadzieścia razy większą, niż w czasach carskiej Rosji. Druga wojna światowa przeszkodziła dalszemu rozwojowi radzieckiego przemysłu chemicznego — okupant zniszczył całkowicie wiele zakładów.

W okresie stalinowskich „pięciolatek" zbudowano w ZSRR. fabryki sztucznego kauczuku, syntetycznego amoniaku, syntetycznego metanolu i innych produktów organicznych, magnezu i glinu, otrzymywanych na drodze elektrochemicznej; stworzono produkcję fosforu, insektycydów, sztucznego włókna, mas plastycznych, barwników i półproduktów, skomplikowanych preparatów farmaceutycznych, odczynników chemicznych i produktów biochemicznych.

Powstały nowe szkoły uczonych, pracujących nad zagadnieniami: chemii fizycznej (A. N. Bach), elektrochemii, chemii koloidów, fotochemii, nad zjawiskiem korozji (G. W. Akimow), adsorbcji (N. D. Zieliński), katalizy (A. A. Bałandin) itp.

W dziedzinie chemii organicznej, która, jak wiadomo, poczyniła w ciągu ostatnich lat olbrzymie postępy, wiele ważnych i ciekawych prac nad węglowodorami i ich przekształceniem wykonał N. D. Zieliński i jego szkoła. Prace A. E. Faworskiego nad polimeryzacją i syntezą węglowodorów nienasyconych umożliwiły uczniowi jego, S. W. Lebiediewowi opracowanie pierwszej na świecie metody otrzymywania syntetycznego kauczuku na skalę fabryczną. W dziedzinie barwników i półproduktów organicznych ciekawe rezultaty uzyskał A. E. Poraj - Koszyc i jego szkoła. Uczeni radzieccy mogą się też pochlubić licznymi osiągnięciami w dziedzinie chemii związków wielkocząsteczkowych. Chemia ogólna i nieorganiczna, równowaga układów wielofazowych, związki zespolone, szczególnie platyny i palladu, skład stopów, metalurgia metali kolorowych, pierwiastki promieniotwórcze i wiele innych zagadnień było tematem prac chemików radzieckich.

Plan wykonywanej obecnie czwartej „pięciolatki" (1946-50) kładzie nacisk na zagadnienia: budowy cząsteczek, teorii wiązań atomowych, fotochemii, procesów adsorbcji, chemii koloidów, katalizy, związków metaloorganicznych i wielocząsteczkowych oraz antybiotyków.

Z. R.

Otrzymywanie nadtlenku wodoru metodą antrachinonową

Na kilka miesięcy przed zakończeniem wojny została w Niemczech uruchomiona wytwórnia o wydajności 1000 kg/dobę, licząc na 100% H_2O_2. Metoda wytwarzania opierała się na redukcji dwuetyloantrachinonu na dwuetylohydroksyantracen oraz na dalszym jego utlenieniu na etyloantrachinon przy jednoczesnym powstawaniu nadtlenku wodoru. Główne trudności do przezwyciężenia nasuwała reakcja redukcji. Antrachinon rozpuszczano w mieszaninie złożonej z 50% benzenu (wolnego od tiofenu) i 50% cykloheksanolu. Ten ostatni można zastąpić wyższemi alkoholami alifatycznemi o liczbie węgli 7 do 11. Roztwór antrachinonu podaje się najpierw do prekatalizera, wykonanego z aluminium i zawierającego 1 m^3 katalizatora, którym jest mieszanina metalicznego Ni i Ag, osadzona na porowatym materiale ceramicznym. Reakcja, jaka zachodzi, polega na redukcji tej niewielkiej ilości H_2O_2 (ok. 1 g/l), zawartej w roztworze antrachinonu po wymyciu głównej masy H_2O_2, w ciągu właściwego procesu. Dla zredukowania tej ilości nadtlenku wodoru zużywa się około 10% hydroksyantracenu, otrzymywanego przy redukcji antrachinonu. Z prekatalizera roztwór idzie na reaktory. Są to kotły aluminiowe o średnicy 1800 mm, o wysokości 2100 mm, zaopatrzone w mieszadła. Redukcję przeprowadza się drogą przepuszczania wodoru, wobec katalizatora — niklu Raney'a — w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem 1—2 atm., tak długo, póki połowa użytego antrachinonu nie przejdzie w hydroksyantracen. Redukcji nie prowadzi się do końca w tym celu, żeby powstała bardziej rozpuszczalna forma chinhydronowa związku. Po zakończeniu redukcji roztwór cedzi się przez porowate, ceramiczne filtry rurowe o średnicy 300 mm, o długości 1200 mm. Filtry te są wmontowane w reaktory. Według innych danych sączenie ma się odbywać przez tkaninę. Po odsączeniu roztwór zostaje ochłodzony i skierowany do zbiorników dla utleniania, wykonanych z emaliowanego żelaza. Utlenianie prowadzi się, przepuszczając przez zbiornik mieszaninę tlenu i azotu, co jednocześnie powoduje mieszanie cieczy. Mieszaninę gazów wtłacza się poprzez porowate płytki. Temperatura na początku reakcji wynosi 30°, w końcu 37° — 38°. Azot krąży w obiegu zamkniętym celem uniknięcia strat rozpuszczalnika. Utleniony roztwór zostaje wymyty w przeciwprądzie wodą w wieżach z emaliowanego żelaza; zgóry wchodzi woda wolna od żelaza, a dołem odchodzi 20%-owy roztwór H_2O_2.

Zregenerowany roztwór antrachinonu zawiera po ekstrakcji ok. 1 g/l H_2O_2 i 0,1—0,3% wody. Tę ostatnią oddziela się drogą przemycia 33% towym roztworem K_2CO_3, który stale uzupełnia się 50%-towym roztworem do właściwego stężenia. Roztwór H_2O_2 ochładza się i następnie uwalnia od domieszek organicznych drogą przepuszczania przez aktywny tlenek glinu, a następnie stabilizuje się, dodając około 20 mg Na_2SnO_3 na 1 l. roztworu. Celem uniknięcia korozji dodaje się również azotanu amonu ok. 30 mg/l. Dalsza przeróbka polega już na destylacji i rektyfikacji. Ogólna ilość roztworu, będącego w obiegu, wynosi ok. 15 m^3, z czego po 25%, znajduje się w reaktorach i zbiornikach do utleniania, a reszta, tj. 50%, w innych aparatach. Jeden cykl procesu trwa dwie godziny.

Przemysłowy sposób bezpośredniej syntezy nadtlenku wodoru.

Metoda bezpośredniej syntezy H_2O_2 przy pomocy cichych wyładowań elektrycznych w skali półprzemysłowej używa jako surowców tlenu, wodoru i pary wodnej. Mieszanina tych gazów, zawierająca 5% O_2, znaczny nadmiar H_2 i tyle pary wodnej, ile potrzeba do nasycenia w 60°, zostaje przy pomocy wentylatora wtłoczona pod niewielkim ciśnieniem do wymiennika ciepła, a potem do komory jonizacyjnej.

Komora ta składa się z wielkiej liczby równolegle ułożonych płyt kwarcowych o grubości 5 mm, o powierzchni 500 x 500 mm. Jedna strona płyty jest wytrawiona przy pomocy HF, (te strony są zwrócone ku sobie), drugie strony płyt są powleczone metalem dla umożliwienia doprowadzenia prądu. Płyty są oddalone od siebie o 5 mm. i połączone równolegle. Komora jonizacyjna o mocy 2000 Kw. zawiera 4420 płyt i jest zasilana prądem o zmienności 9500 hertz, a napięciu 1200 V. Moc przypadająca na jedną parę płyt wynosi 960 Watt.

W komorze jonizacyjnej zachodzi atomizacja wodoru i jego połączenie z molekularnym tlenem. Powstający wówczas w fazie

gazowej nadtlenek wodoru przechodzi razem z innymi gazami poreakcyjnymi przez wymiennik ciepła, a następnie do zespołu rektyfikacyjnego, złożonego z pięciu kolumn, o średnicy 1.700 mm. W każdej kolumnie jest trzymetrowej grubości warstwa z elementów Raschinga 35×35 mm. Zgóry zrasza się wypełnienie wodą destylowaną w ilości 540 l/godz. Z dołu kolumny odchodzi 10% roztwór H_2O_2 o bardzo wysokim stopniu czystości. Gazy, odchodzące górą, idą do chłodnicy wodnej. Woda chłodząca ogrzewa się od 25° do 50 — 60°C. Gazy o temp. około 60° wychodzą z chłodnicy i poprzez wentylator i wymiennik ciepła wracają do komory. Wymiennik ciepła o powierzchni 600 m², jest wykonany z lanego aluminium.

Wydajność aparatury wynosi około 50 kg/godz., licząc na 100% H_2O_2. Aparatura pracuje pod nadciśnieniem 100 — 200 mm. H_2O. Rozchód energii wynosi 62,6 Kwh na 1 kg. 10% H_2O_2. A. O.

SPIS MIKROFILMÓW

Instytut Przemysłu Chemicznego, Warszawa, Łączności 8

4581	Barwniki i półprodukty I. G. Farbenind.
33273	Produkcja żywicy fenolowej (laminowanej) niem. fabr. Dynamit.
bez n-ru	Diazolina Dr Kalzschmitt I. G. Farben.
46979	Wytwarzanie $ZrCl_4$ (rysunki) I. G. Farben.
22745	Nasycanie tkanin. Therm. Decomp. a. Corros. Action of Calc. Carb.
18283	Schemat uwodorn. węgla brun.
18433	Rozszerz. wełny natur. i sztucz. Instyt. Chem. Techn. Bresl.
46922	TiO_2. I. G. Farbenindustrie.
19399	Chlorowanie metanu w wysokich temp.
1826	Polimery tetra-hydro-furanu. Roberts F. H.
27434	Przemysł sody i sody żrącej w zach. i połudn. zachodu. Niemiec.
PB—385	Fabryka I. G. Farben Ludwigshafen i Oppau (pracująca dla armii).
PB—796	S/A Dynamit Troisdorf Wytwarzane artyk. i użyte surowce.
PB—401	I. G. Farben. Oppau. Farby do kotłów, palenisk, suszarni itp.
PB—950	Fabryka nawozów sztuczn. Knapsack CaC_2, $CaCN_2$, $CH_3CHO+CH_3COOH$ itd.
PB—1313	Fabryki fotograficznej żelatyny w Niemczech. Siarkowe naczulacze.
PB—4089	Przeróbka wosku kopalnianego dla izolacji elektrotechn.
PB—4185	Niemiecki celofan i inne cienkie filmy.
PB—5225	Współdziałanie farb ochronnych przed zarastaniem. Korozja.
PB—5227	Metody studiów korozji i zmęczenia filmów ochronnych pod wodą.
PB—36803	Spiekany lakier bakelitowy. Zastosowania i met. badania.
PB—37788	Sód metal. w Niemczech i stosunki między I. G. Farb. i Degussa AP.
PB—27098/104	Ocena odlewanych mas plastycz.
PB—27072	Produkcja i zast. niekt. niem. synt. mater. lepiących.
PB—25666	Knalle & Co. Cellofany, leukoplasty, folia plast.
PB—4659	Masy plast. Polistyren. jako dielektryki wys.. częstotliw.
PB—919	Ośrodki farmaceutyczne jako cele bombardowania.
PB—27293	Badania labor. możliwości syntezy przemysł. wody utlenionej.
PB—27444	Produkcja Koresinu w Niemczech.
PB—27292	Twardość i koncentracja wody utlenionej.
PB—40316	Emalia porcelany i kolorowa ceramika w Niemczech.
PB—42739	Niemieckie igły i przemysł pokrewny.
PB—40315	Urządzenie do spawania i cięcia, zużytkowujące tlen i gazy palne.
PB—16070	Krytyczna ocena tlenków cynku, użytych w gazach dymnych.
PB—17238	Badania przenośnego generatora wodoru E 5.
PB—17612	Aktywny tlenek cynku w lakierach.
PB—16850	Zmiany wytrzymałości i wydłużenie mas plast. przy zmian. temp.
PB—16728	Skład chem. niem. środków pyrogen. dla sygnałów dymowych.
PB—15158	Niemiecki przemysł farb, lakierów, pokostów.
PB—12635	Produkcja tetrahydrofuranowych półproduktów
PB—12145	Ochronny lakier dla stopów magnezowych.
PB—18834	Lakierowanie drutów oporowych.
PB—981	Produkcja farmaceutyczna I. G. Farben w Höchst nad Menem.
PB—23366	Efekt bombardowania czterech koksowni.
PB—23370/1	Bombardowanie przemysłu chem. gumowego. paliw i mat. wybuch.

KOMUNIKATY

Z prac Komisji Normalizacyjnej Technologii Chemicznej

Inż. Irena Jęczalikowa

Opracowaniem norm na artykuły chemiczne i surowce przemysłowe zajmuje się Komisja Technologii Chemicznej Polskiego Komitetu Normalizacyjnego, istniejącego przy Prezydium Rady Ministrów.

Na czele Komisji, której siedziba znajduje się w Warszawie, przy ul. Wilczej 71, stoi Dr Inż. St. Czaplicki. Członkami Komisji są: Prof. Dr Struszyński, prof. dr Świderek. Inż. Jęczalikowa, Inż. Olszewski, inż. Olszyński, przedstawiciele Min. Rolnictwa, M.O.N., Ministerstwa Komunikacji oraz przewodniczący poszczególnych Podkomisji Fachowych Komisji Technologii Chemicznej.

Po okresie organizacji, hamowanej brakiem odpowiednich funduszów na prowadzenie prac normalizacyjnych, Komisja, mając przyznane przez Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego stałe subsydium, rozpoczęła normalną pracę od sierpnia bież. roku. Zadania swoje realizuje Komisja za pośrednictwem pięciu Podkomisji Fachowych:

Podkomisji Nieorganicznej z siedzibą w Gliwicach,

Podkomisji Gumy z siedzibą w Łodzi,

Podkomisji Przetworów Tłuszczowych i Smarów z siedzibą w Warszawie,

Podkomisji Materiałów Wybuchowych z siedzibą w Warszawie,

Podkomisji Technologii Organicznej z siedzibą w Łodzi.

W skład każdej Podkomisji wchodzi przewodniczący oraz kilku członków stałych, wybranych przez Komisję Technologii Chemicznej spośród fachowców danej gałęzi przemysłu. Ponadto, przy opracowywaniu poszczególnych norm do prac Podkomisji mogą być zapraszani fachowcy, nie będący stałymi członkami Podkomisji oraz przedstawiciele zainteresowanych instytucji. Każda Podkomisja prowadzi swoje prace według ustalonego w porozumieniu z Komisją planu, w którym przede wszystkim uwzględnione są potrzeby przemysłu, wojska, kolei itp.

Właściwa praca Podkomisji polega na opracowywaniu projektów norm, przewidzianych w planie. Po uzgodnieniu opracowanego projektu z zainteresowanymi przedstawicielami przemysłu, jak również odpowiednich instytucji, projekt jest przesyłany do rozpatrzenia do Komisji Technologii Chemicznej, skąd po przyjęciu go, jest kierowany do Prezydium Polskiego Komitetu Normalizacyjnego celem załatwienia formalności regulaminowo - statutowych przed oddaniem normy do druku.

Do chwili obecnej Komisja Technologii Chemicznej rozpatrzyła 56 norm zarówno przedwojennych, wymagających rewizji, jak i zgłoszonych projektów. Z tej liczby 32 normy zostały wydane, pozostałe są w druku. Na najbliższą przyszłość planuje się do rozpatrzenia 51 norm.

W toku dotychczasowych prac Komisji Technologii Chemicznej wyłoniła się, jako jedno z ważniejszych zagadnień, sprawa polskiego słownictwa chemicznego. Na jednym z ostatnich posiedzeń Komisji postanowiono stworzyć przy komisji T. Ch. Podkomisję Słownictwa, której zadaniem będzie z jednej strony koncentrować wszelkie sprawy, dotyczące prac Podkomisji Fachowych, z drugiej zaś — współpracować z Komisją Słownictwa Polskiego Komitetu Normalizacyjnego.

Pierwszy Walny Zjazd Delegatów N. O. T.

W dniach 12. 13 grudnia 1947 r odbył się w Warszawie, w nowo odbudowanym „Domu Technika", walny zjazd delegatów Naczelnej Organizacji Technicznej z następującym porządkiem dziennym:

Dnia 12 grudnia:

Uroczyste otwarcie „Domu Technika";

1. Zagajenie;
2. Powołanie Prezydium;
3. Powitania;
4. Referat Prezesa: „NOT w obliczu nowych zadań";
5. Referat Sekretarza Generalnego: „Sprawozdanie organizacyjne";
6. Dyskusja.

Dnia 13 grudnia:

1. Przyjęcie regulaminu obrad;
2. Sprawozdanie finansowe;
3. Sprawozdanie Komisji Rewizyjnej;
4. Zmiany statutowe:

a) statutu NOT,
b) statutu ramowego dla Stowarzyszeń;

5. Wybory władz: Prezesa Rady Głównej, Głównej Komisji Rewizyjnej i Sądu Rozjemczego;
6. Wolne wnioski;
7. Zamknięcie Zjazdu.

Obrady I-go Walnego Zjazdu Delegatów poprzedziła uroczystość przekazania NOT odbudowanego „Domu Technika" w Warszawie, przy ul. Czackiego Nr 3/5. Komisarz Odbudowy Stolicy, inż. R. Piotrowski przekazał „Dom Technika" inż. M. Kaczorowskiemu, ministrowi Odbudowy, minister zaś oddał gmach w posiadanie prezesowi NOT — wiceministrowi B. Rumińskiemu.

Obrady zagaił inż. I. Brach, następnie przemawiali: w imieniu Rządu — wiceminister Z. Balicki, w imieniu nauki — rektor E. Warchałowski, w imieniu inżynierów i techników Czechosłowacji — inż. J. Brazdil.

Po wygłoszeniu referatu przez Prezesa, inż. B. Rumińskiego, pod tytułem: „NOT w obliczu nowych zadań" oraz przez Sekretarza Generalnego, inż. Fr. Ciecióre: „Sprawozdanie Organizacyjne" — wywiązała się żywa dyskusja. Przyjęto szereg wolnych wniosków.

W rezolucji, która podkreśliła upartą, ofiarną pracę inżynierów i techników wespół z klasą robotniczą nad odbudową Polski Demokratycznej, Zjazd Delegatów wezwał Radę Główną i Stowarzyszenia Techniczne do:

1. Dalszej ofiarnej pracy nad podniesieniem poziomu Techniki Polskiej;
2. Nawiązania szerokiej współpracy z techniką krajów przodujących, a w szczególności ZSRR i Czechosłowacji;
3. Wciągnięcia wszystkich inżynierów i techników w szeregi Stowarzyszeń Technicznych, oraz
4. Przyjścia z pomocą klasie robotniczej w akcji współzawodnictwa pracy.

Walny Zjazd wyraził uznanie ustępującym władzom, Nowy zarząd NOT ma skład następujący:

Prezes — inż. B. Rumiński.

Wiceprezesi: J. Brach, A. Gajkowicz, W. Paszkowski, B. Witwiński.

Sekretarz Generalny — Fr. Ciecióra.

Członkowie: J. Ambroziak, T. Malkiewicz, B. Roga, W. Goetel, St. Stelmach.

KOMUNIKAT MIĘDZYNARODOWEGO BIURA WZORCÓW FIZYKO-CHEMICZNYCH

W myśl inicjatywy „UNESCO" i w porozumieniu z Unią Międzynarodową Chemiczną, Biuro Międzynarodowe Wzorców Fizyko - Chemicznych w Brukseli przyjęło na siebie obowiązek zorganizowania kolekcji wszelkiego rodzaju czystych produktów chemicznych (metali, mieszanin, produktów mineralnych i organicznych, mas plastycznych, substancji o znaczeniu biologicznym itp.) w celu dostarczania drobnych ilości tych próbek laboratoriom i samodzielnym badaczom wszystkich krajów, aby umożliwić im sprawdzenie charakteru, czy też czystości ich własnych próbek, oraz prowadzenie wszelkiej innej pracy badawczej.

Ogólne koszty konserwacji, manipulacji i rozsyłki próbek będą pokrywane z subwencji „UNESCO". Dla stworzenia jednak kolekcji, postanowiono zwrócić się z wezwaniem do laboratoriów i chemików, którzyby takie substancje w stanie dostatecznej czystości przygotowywali, prosząc, by zechcieli złożyć próbki w nowym ośrodku, utworzonym dla dobra nauki; do każdej próbki należałoby dołączyć treściwą notatkę, podającą sposób przygotowania i oczyszczania tych zasadniczych wzorców. W każdym razie uprasza się o nie wysyłanie żadnych próbek do Brukseli bez uprzedniego porozumienia się z Dyrekcją Międzynarodowego Biura Wzorców Fizyko - Chemicznych. (Bureau International des Etalons Physico - Chimiques, 50, Avenue Franklin Roosevelt, BRUXELLES).

Bywają wypadki, że autor oryginalnej pracy badawczej pragnie zachować dla siebie próbkę przygotowanej przez siebie substancji; może on jednak i w tym wypadku oddać kolegom pewne usługi, podając nam charakter i stałe danej substancji, aby w ten sposób umożliwić sporządzenie kartoteki, informującej, gdzie tę substancję możnaby ewentualnie nabyć.

Oczywiście, nowa instytucja, mająca charakter wyłącznie naukowy, bynajmniej nie zamierza w jakikolwiek sposób konkurować z przemysłem chemicznym i produkty łatwe do nabycia nie wchodzą w zakres jej zainteresowań. Często jednak laboratoria badawcze wielkiego przemysłu chemicznego posiadają próbki substancji rzadkich, przygotowywanych dla własnego użytku w ilościach ograniczonych nie umieszczone w katalogach firm przemysłowych i handlowych; takie laboratoria mogłyby oddać wielkie usługi nauce, godząc się na współpracę przy realizowaniu omawianego projektu.

Mamy nadzieję, że wezwanie to dozna przychylnego przyjęcia w kołach naukowych całego świata i że ponownie przejawi się w ten sposób solidarność międzynarodowa ludzi nauki.

Co się tyczy dodatkowych wyjaśnień, prosimy zwracać się do p. prof. J. TIMMERMANSA, Dyrektora Międzynarodowego Biura Wzorców Fizyko - Chemicznych, Wolny Uniwersytet w Brukseli (Bureau International des Etalons Physico - Chimique, 50, Avenue Franklin Roosevelt, Université Libre de Bruxelles, BRUXELLES).

KONKURS
NA USZCZELNIENIE PIECÓW DO AZOTOWANIA

Z polecenia Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego Państwowa Fabryka Związków Azotowych ogłasza konkurs na uszczelnienie pieców azotowych z pominięciem drogich i trudnych do nabycia sznurów azbestowych. Szczeliwo ma być odporne na działanie temp. 150 — 200°C.

Za najlepsze pomysły ustala się trzy nagrody.

Pierwsza nagroda	—	50 tys. zł.
Druga nagroda	—	20 tys. zł.
Trzecia nagroda	—	10 tys. zł.

Przy ustalaniu nagród wyróżniać się będzie w pierwszej kolejności te pomysły, które mogłyby być szerzej zastosowane także do innych urządzeń w zbliżonych warunkach pracy.

C.Z.P.Ch. zastrzega sobie prawo własności i dowolnego wykorzystania i zastosowania pomysłów nagrodzonych. Schemat instalacji można obejrzeć w Chorzowie, lub w redakcji „Przem. Chemiczn."

ŚLĄSKO-DĄBROWSKI ODDZIAŁ STOW. I. T. P. CHEM.

W dniu 27.I 1948 r. odbyło się w Katowicach doroczne walne zebranie Oddziału Śląsko - Dąbrowskiego Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Sprawozdanie z działalności ustępującego Zarządu złożył przewodniczący Oddziału Śląsko Dąbrowskiego kol. inż. Eugeniusz Blasiak.

Zarząd odbył ogółem 13 posiedzeń. Wielkim zainteresowaniem cieszyły się wycieczki, których zorganizowano ogółem 12, a frekwencja na nich sięgała liczby 70 uczestników.

Po udzieleniu przez aklamację absolutoriam ustępującemu Zarządowi, wybrano zgodnie ze statutem nowego przewodniczącego Oddziału w osobie dotychczasowego vice-przewodniczącego, kol. inż. Mieczysława Wnęka, oraz 12 członków Zarządu.

W dniu 10.II br. odbyło się pierwsze posiedzenie nowo wybranego Zarządu, na którym ustalono następujący podział funkcji:

Przewodniczący — Inż. Wnęk Mieczysław.
V-przewodniczący naukowy — Inż. Kalinowski Bogdan.
V-przewodniczący administrac. — Techn. Chowaniec F.
Sekretarz — Techn. Kołodziejczyk Bolesław.
Zast. sekretarza — Inż. Tarchalska Hanna.
Skarbnik — Techn. Busz Paweł.
Zast. skarbnika — Techn. Mucha Jan.

Podział referatów:

Ref. naukowo - odczytowy — Inż. Szafnicki Józef.
Ref. wycieczkowy — Inż. Szymusik Zdzisław
Ref. towarzyski — Inż. Kotowicz Stefan.
Ref. propagandowy — Inż. Wiśniewska Janina.

W najbliższych tygodniach Oddział Śląsko - Dąbrowski przystąpi do przeprowadzenia zainicjowanego przez Oddział Warszawski Stowarzyszenia kursu dokształcającego dla inżynierów i techników przemysłu chemicznego z dziedziny inżynierii chemicznej oraz z dziedziny przeróbki chemicznej węgla.

STATYSTYKA

Przemysł Chemiczny w styczniu 1948 r.

Sytuacja w przemyśle chemicznym w miesiącu styczniu kształtowała się pomyślnie, zarówno na odcinku produkcji, jak i postępu prac inwestycyjnych.

Jakkolwiek poprzedni miesiąc (grudzień) należał do okresów szczytowych pod względem ilości i wartości produkcji (56,8 mil. zł wg cen podstawowych), niemniej w produkcji przeważnej części podstawowych artykułów zaznaczył się w styczniu dalszy silny wzrost. Rekordowy wprost poziom osiągnęła produkcja nawozów azotowych: 12.878 t azotniaku i 12.476 t saletrzaku, to najwyższe cyfry produkcji, uzyskane wogóle w Polsce w dziale tych cennych dla rolnictwa nawozów. Wzrosła również poważnie produkcja artykułów przerobu smoły węglowej, barwników organicznych, kwasu solnego, materiałów wybuchowych dla górnictwa, proszków do prania i t.d. Produkcja sody utrzymała się na poprzednim, stosunkowo wysokim poziomie przy pewnej tendencji do wzrostu w dziale sody kaustycznej.

Imponujący — bo niemal dwukrotny — wzrost wykazuje produkcja mydeł: ilość 1.445,5 t jest dotychczas najwyższą po wojnie cyfrą produkcji tego ciągle jeszcze deficytowego artykułu pierwszej potrzeby.

Produkcja kwasu siarkowego wzrosła o 16,7%, nie osiągnęła jednak cyfr planowanych, głównie na skutek istniejących jeszcze trudności ruchowych w kilku nowouruchomionych kwasiarniach (Gliwice i Gdańsk). Zmniejszone dostawy kwasu siarkowego odbiły się ujemnie na produkcji superfosfatu (spadek o 12%).

Z dużymi trudnościami ruchowymi (przestoje generatorów, pras, walcarek i wygniatarek) walczył przemysł gumowy. Przeszkody te uniemożliwiły pełne wykonanie planu produkcji opon i dętek.

Pradukcja farb i lakierów utrzymała się na relatywnie wysokim poziomie z miesiąca poprzedniego, w dziale bieli cynkowej nastąpiło czasowe obniżenie produkcji, pozostające w związku z przeprowadzonym w styczniu dorocznym remontem w f-ce Huta Marta. Wykonanie zakreślonego na styczeń planu produkcji wykazuje poważne nadwyżki w dziale sody amoniakalnej (131,3%), sody kaustycznej (113,6% produktów smołowych (117,7%), barwników organicznych (120,3%), farb olejnych i lakierów (125, 7%), azotniaku (125,4%), kwasu solnego (124,8%), kwasu octowego czystego (127,7), mydeł (116,5%), materiałów wybuchowych dla górnictwa (118,9%). Przyczyny niedoborów w realizacji planu produkcji kwasu siarkowego, superfosfatu, opon i dętek tudzież bieli cynkowej omówione były wyżej.

Sytuacja w dziedzinie surowcowej wykazuje w dalszym ciągu symptomaty stopniowej poprawy. Fabryki nawozów fosforowych zaopatrzone są w aparaty, fosforyty i pirity na okres około 5-ciu miesięcy. W związku z zapewnionymi dostawami 600 t neutralnego

oleju kokosowego ze Zjednoczenia Przemysłu Olejarskiego oraz z zakupem 300 t łoju w Ameryce Poł. i 1.740 t tranu z Norwegii wykonanie planu produkcji mydeł w I półroczu br. nie powinno napotykać na istotne przeszkody. Podobnie dostateczne zaopatrzenie przemysłu farb i lakierów w olej lniany na kilka miesięcy naprzód gwarantuje nietylko utrzymanie, ale i wzmożenie ilościowe dotychczasowej produkcji wyrobów lakierniczych, jak również umożliwi podniesienie ich jakości.

Przez pewien czas jeszcze liczyć się trzeba natomiast z trudnościami w dostawie różnych surowców zagranicznych dla przemysłu nieorganicznego, organicznego i farmaceutycznego oraz w zaopatrzeniu przemysłu gumowego w materiały pomocnicze (tkaniny techniczne, zawory).

Wyjątkowo korzystne warunki atmosferyczne pozwoliły na kontynuowanie prac inwestycyjnych w pełnym rozmiarze. Na tym odcinku zanotowano też poważne sukcesy. Niewątpliwie na pierwszym miejscu wymienić należy przedterminowe ukończenie drugiej fazy odbudowy Mościc. Dnia 7.I. br. uruchomiono w Mościcach instalację skraplania chloru o wydajności ca 1½ t chloru dziennie. W trzy dni później uruchomiono dalszą kolumnę syntezy metanolu. Dzienna produkcja azotu związanego w Mościcach od połowy stycznia przekracza już 40 t.

W Zjednoczeniu Przemysłu Nieorganicznego przygotowano do ostatecznego uruchomienia karbidownię w Bobrku oraz oddano do użytku (o trzy miesiące wcześniej od terminu przewidzianego w planie) trzeci wielki piec pirytowy w f-ce kwasu siarkowego w Wałbrzychu.

W Zjednoczeniu Przemysłu Koksochemicznego uruchomiono fabrykę elektrod w Starogardzie oraz przygotowano do uruchomienia dział produkcji smoły preparowanej w Zakł. Chem. Zaborze. Ponadto ukończono definitywnie budowę rurociągu na odcinku Knurów-Gliwice; pracę nad budową rurociągu na przestrzeni Zabrze-Siemianowice są zaawansowane w tym stopniu, że ich ukończenia spodziewać się należy w najbliższym czasie.

Zjednoczenie Przemysłu Gumowego uruchomiło w styczniu (narazie jedyną w Polsce) fabrykę ceraty w Kamienisku o produkcji miesięcznej około 9.000 m².

Niesłabnąca aktywność i inicjatywa przemysłu chemicznego w rozszerzaniu asortymentu wytwarzanych artykułów znalazła swój wyraz w szeregu nowych działów produkcji, uruchomionych w styczniu. M. i.-f-ka „Azot" w Jaworznie przystąpiła do wytwarzania chlorku rtęciowego (środek do zwalczania szkodników roślinnych), f-ka Streu w Strzemieszycach podjęła produkcję stearynianu cynku, znajdującego zastosowanie w przemyśle gumowym, impregnacyjnym i smarowniczym, f-ka Scot & Bowne w Łodzi rozpoczęła produkcję ważnego środka konserwującego: benzoesanu sodu oraz fenacetyny.

Zatrudnienie f-k przemysłu chemicznego wzrosło nieznacznie (46.578 w styczniu wobec 45.982 w grudniu, tj. o 1,3%).

K O M U N I K A T

Kurs dokształcający

Stowarzyszenie Inżynierów i Techników przemysłu Chemicznego zorganizowało wespół z CZP Chem. kurs dokształcający dla inżynierów i techników chemików.

Kurs ten, obejmujący około 150 wykładów z różnych dziedzin chemii (nowoczesna teoria wartościowości, chemia jądra atomowego, witaminy i hormony, antybiotyki, związki wielkocząsteczkowe, najnowsze zagadnienia inżynierii chemicznej, przerób węgla i syntetyczne paliwa płynne itp.) będzie trwało około półtora roku.

Wykładowcami będą wybitni przedstawiciele nauki i techniki polskiej.

Bezpłatne wykłady, wygłaszane w Warszawie, Łodzi i Gliwicach, będą drukowane na prawach skryptu.

Koszt odbitki wyniesie około 20 zł.

Zgłoszenia na prenumeratę należy nadsyłać pod adresem: Warszawa, ul. Lwowska 17, mgr. W. Minorska. Wpłaty na poczet należności za skrypty z wykładów styczniowych (9 wykładów à zł 20 + tablica Mendelejewa 50 zł = 230 zł) i lutowych (10 wykładów à zł 20 = 200 zł) przyjmuje I-y Urząd Skarbowy, Lindleya 14. Konto Nr 329.

PROGRAM

Kursu Dokształcającego dla Inżynierów i Techników Chemików

Dział I. Nowoczesne Teorie wartościowości i elektronowe wzory budowy.

		Ilość godz.	Data	Miejsc.
Układ periodyczny pierwiastków w świetle elektroniki współczesnej.	— Prof. Miłobędzki	3	12. I.	W-wa
Elektronowa teoria wiązań	— Prof. Tomassi	3	19. I.	W-wa
Zdolność do reakcji związków org. w świetle elektronowej teorii.	— Doc. Macierewicz	2	24. I.	W-wa
Metody oczyszczania subst. organicznych.	— Prof. Świętosławski	2	19.III	W-wa

Dział II. Chemia i Energetyka jądra atomowego.

Jądro atomowe.	— Prof. Dorabialska	2	13.XII.	Łódź
Promieniotwórczość naturalna	— „ „	21	21. IX.	Łódź
Promieniotwórczość sztuczna.	— „ „	2	IV—V.	W-wa
Bomba atomowa.	— „ „	2	nieust.	W-wa

Dział III. Współczesne problemy inżynierii chemicznej.

Procesy podst. inżyn. chemicznej.	— Dr Ciborowski	2	16. I.	W-wa
Zagadnienia bezpieczeństwa w przem. chemicznym	— Inż. Pilc	2	10. II.	W-wa
Ruch ciepła	— Inż. T. Hobler	2	XI—XII	Gliwice
Wymienniki ciepła	— Inż. Sobolewski	2		
Absorbcja urządeń chłodniczych.	— Inż. Wein	2		
Ruch mas.	— Inż. T. Hobler	2		
Wymienniki masy.	— Inż. Szatański	2		
Zasadnicze podstawy projektowania kolumn rektyfikacyjn.	— Inż. Berczowski	2		
Zasady techniki próżni.	— Inż. Plaskura	2		
Pompy próżn. i pomiar próżn.	— Inż. Szulisławski	2		
Teoria pieców elektrycznych. Przemysł karbidowy	— Dr. Zieliński	2		
Elektrofiltry. Prostowniki.	— Inż. Kulawik	2		
Postępy w budowie aparatury tłuszczowej.	— Dr. Namysłowski	2		
Temat nieustalony.		2		

Dział IV. Podstawy współczesnej chemii syntetycznych środków lekarskich.

Historia chemoterapii.	— Prof. Urbański	2	15. III	W-wa
Sulfanilamidy.	— Doc. Macierewicz	2	22. III.	W-wa
Mechanizm detoksykacyj chemicznych ustroju.	— Prof. Mozołowski	2	9. IV.	W-wa
Rozwój światowego przemysłu farmaceut. w latach ostatnich.	— Inż. Piotrowski	2	16. IV.	W-wa
Środki nasenne, odurz. i znieczulające.	— Prof. Supniewski	2	19. IV.	W-wa

Dział V. Chemia enzymów i procesów fermentacyjnych.

Chemia antybiotyków.	— Doc. Chmielewska	2	14. I.	W-wa
Sposoby prod. antybiotyków (penicylina)	— Prof. Kuryłowicz	2	17. I.	W-wa
Sposoby prod. antybiotyków (penicylina)	— „ „	2	28. I.	W-wa
Charakterystyka i typy procesów enzymatycznych.	— Doc. Chmielewska	2	12. I.	W-wa
Obecne poglądy na bud. enzymów.	— Prof. Sym	2	20. I.	W-wa
Procesy oxydo redukc. w biologii.	— Prof. Sym	2	21. I	W-wa
Bakteryjna ferment. mlekowa.	— Prof. Bassalik	2	27. I.	W-wa
Fermentacja mlekowa i jej zastosowanie w przem. owoc. warzywnym i mlecznym.	— Prof. Pijanowski	2	2. III.	W-wa
Fermentacja butanol. i masłowa	— Prof. Bassalik	2	12. III.	W-wa
Fermentacja alkoholowa i jej zastos. w przemyśle.	— Prof. Pijanowski	2	20. III.	W-wa
Fermentacja cytrynowa i inne oraz możliwości ulepsz. ras i szczepów drożdży.	— Prof. Bassalik	2	12. IV.	W-wa

Dział VI. Witaminy i hormony.

Witamina A.	— Prof. Polaczkowa		20.XII.	artyk.
Witamina K.	— Doc. Chmielewska		20. I.	„
Witamina F i A.	— Prof. Filipowicz		20. II.	„
Witamina D, K, B1 i B2, Kwas pantotenowy inozytol., cholina i ogólne probl. witamin.	— Prof. Skarżyński			
Biotyna	— Prof. Jerzmanowska			
Tokoferol	— Dr. Trenkner			
Pirydoksyna	— Prof. Urbański			
Witaminy C.	— Prof. Kamieński			
Hormony roślinne.	— Prof. Ber	2	28.II.	Łódź
Hormony sterydowe.	— Prof. Skarżyński	2	18.III.	Łódź

Dział VII. Związki wielkocząsteczkowe.

Nowoczesne metody otrzymywania masy celulozowej	— Dr. Marchlewska	2	23.II.	Łódź
Nowoczesne metody otrzymywania masy celulozowej	— „ „	2	6.IV.	Łódź
Polimeryzacja i polimery.	— Prof. Urbański		VIII — IX	
Kauczuk naturalny i syntetyczny.	— Prof. Kiełbasiński			
Włókno sztuczne.	— Dr. Boryniec			
Nowe kierunki w dziedzinie mas plastycznych I, II, III (3 wykłady)	— Prof. Leśniański			
Własności fizyczne mas plastycznych (terminy i miejsce jeszcze nie ustalone)	— Prof. Leśniański			

Dział VIII. Nowoczesne metody przerobu węgla kamiennego i synt. paliw płynnych.

Pokłady węgla i ropy naftowej oraz nowe sposoby ich wykrywania.	— Prof. Krzyszkiewicz	2	23.IV.	Gliwice

Pozostałe tematy nie ustalone.

Dział IX. Nowoczesne kierunki w chemii barwników.

Tematy jeszcze nie ustalone.

ERRATA

1. stronica 478; II szpalta; wiersz 9 od góry — zamiast: *szkół*, winno być: *szkód*;
2. „ 478; II szpalta; „ 8 od dołu — zamiast: *toluidyna*, winno być: *tolidyna*;
3. „ 479; I szpalta; „ 10 od góry — zamiast: *dwuchlorotoluidyna*, winno być: *dwuchlorotolidyna*;
4. „ 479; II szpalta; „ 9 i 10 od dołu — zamiast: *o-toluidyna*, winno być: *o-tolidyna*;
5. „ 480; I szpalta; „ 22 od góry — zamiast: *odzyskane*, winno być: *wyzyskane*;
6. „ 481; I szpalta; „ 14 od dołu — zamiast: *toluidyny*, winno być: *tolidyny*.

Prenumerata roczna 1000.— zł., ½ roczna 500.— Cena numeru 200.— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian, Prof. Leśniański Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz, inż. Orszagh Andrzej, mgr. Ryttlowa Zofia.

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr I-4680. Redaktor Inż. F. Wajngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 40,000 zł., ½ strony 25.000 zł., ¼ strony 15.000 zł.

Spółdz. Wydawn. „WIEDZA" Druk. Nr 8, W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B—49000