PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV | KWIECIEŃ 1948 | Nr 4

707/48

BIBLIOTEKA Naukowego Instytutu Badawczego im. St. Staszica w Gliwicach Nr. inw. Nr. działu

OD REDAKCJI

Po raz pierwszy po wojnie ogłoszony został Rocznik Statystyczny, obejmujący dane statystyczne za lata 1945 i 1946, niekiedy też za parę miesięcy roku 1947.

Wydanie Rocznika zasługuje na szczególne podkreślenie: operujemy tu bowiem konkretnymi danymi, zebranymi i opracowanymi w sposób obiektywny i metodyczny. A więc nie wyrywkowe podawanie do wiadomości przypadkowych liczb i zdarzeń, lecz w dyscyplinę naukową ujęty całokształt zjawisk, dających się ująć statystycznie. Wiedza o Polsce Współczesnej, stanowi niezbędną pobudkę każdego świadomego działania; wzbogacona została obecnie o najważniejsze, bo ścisłe informacje liczbowe. Tym zaś ciekawsze, że wszędzie, gdzie to było tylko porównywalne lub dostępne — zestawienia statystyczne obejmują również dane za lata przedwojenne.

Układ Rocznika Statystycznego nie odbiega naogół od stosowanego przez Główny Urząd Statystyczny w znanym przed wojną „Małym Roczniku". Znajdujemy więc szczegółowe informacje, dotyczące polskiej rzeczywistości w zakresie położenia geograficznego, hydrografii, meteorologii, powierzchni, podziału administracyjnego, ludności i jej ruchu, budynków i mieszkań, rolnictwa, hodowli i rybołóstwa, przędsiębiorstw i zrzeszeń gospodarczych, górnictwa i przemysłu, handlu wewnętrznego i spożycia, handlu zagranicznego, komunikacji, pieniądza i kredytu, cen, pracy, zdrowotności publicznej, ubezpieczeń, szkolnictwa, życia kulturalnego i politycznego, administracji publicznej, sądownictwa i adwokatury, finansów Skarbu Państwa i samorządów.

Wszechstronna treść sprawia, że Rocznik Statystyczny jest istotnie niezbędnym w codziennej pracy źródłem referencyjnym. Cena zaś 100 złotych za egzemplarz czyni go powszechnie dostępnym.

W życiu chemicznym często musimy nadać treść gospodarczą poczynaniom technicznym, a nawet naukowym. Niezbędne jest wówczas zrozumienie szerszego tła, na jakim występują interesujące nas zjawiska. Poznanie zaś tego tła staje się możliwe dopiero po sprawdzeniu, lub ustaleniu odpowiednich danych statystycznych. Tak np., często zadajemy sobie pytanie, jak się kształtuje obecnie rozwój gospodarczy Polski w porównaniu z okresem przedwojennym.

Spróbujmy odpowiedzieć na to pytanie, opierając się na liczbach, ogłoszonych w Roczniku Statystycznym, ze specjalnym uwzględnieniem wytwórczości chemicznej. Wskaźnik produkcji przemysłowej artukułów podstawowych, przyjmując za 100 rok 1938, wyniósł 45 w roku 1945 (kwiecień—grudzień), 91 w roku 1946 i osiągnął 112 w marcu roku 1947. Produkcja w liczbach bezwzględnych kształtowała się jak następuje:

Przeciętnie miesięcznie:		1938	1945 (IV—XII)	1946
	w tys. ton			
Węgiel kamienny		3.175	2.243	3.941
Koks	„	191	—	298
Sól	„	54	16	23
Cement	„	143	33	117
Saletra amon.	tony	362	442	511
Azotniak	„	6.697	4.097	8.266
Siarczan amonu	„	5.629	1.083	2.905
Kwas siark. 100%	„	15.037 (1937)	3.969	10.350
Sztuczny jedwab	„	518	93	293
Celuloza	„	9.100	1.363	4.648
	mil. kWh			
Energia elektryczna		331	419	476

Cóż wynika z tego zestawienia? Przede wszystkim wielki postęp we **wszystkich bez wyjątku** działach produkcji w roku 1946 w porównaniu z poprzedzającym rokiem 1945; nawiasowo dodać można, że rok 1947 wykazał znów zwiększenie produkcji w stosunku do

roku 1946. Ponadto jednak wynika też, że w kilku działach prześcignęliśmy produkcję przedwojenną, w innych — zbliżamy się do niej; tam zaś, gdzie istnieją poważniejsze różnice — powinniśmy skoncentrować uwagę na wąskich gardłach produkcji.

Położenie gospodarcze nie jest jednak wyznaczone tylko wskaźnikami produkcyjnymi. Oto niektóre inne dane, znamienne dla oceny rozwoju gospodarczego:

Zestawienia powyższe nie roszczą sobie pretensji do wyczerpania tematu. Są raczej przykładami różnorodności i wszechstronności przedmiotów, jakie zostały objęte danymi Rocznika Statystycznego. To też korzystać z niego należy, jako z podstawowego źródła informacji gospodarczej.

Przeciętnie miesięcznie:		1938	1945	1946
Zatrudnieni w górnictwie	w tyś.	105	180	205
Eksport węgla	w tyś. ton	972	587	1.124
Eksport cementu		5,1	11,2	38,1
Konsumcja wewnętrzna:				
Węgla	„ „ „	2.158	1.066	2.043
Żelaza	„ „ „	54,3 (1937)	—	48,6
Przewozy kolejowe towarów	mil. t.-km.	1.864	695	2.073
Tonaż statków handlowych	tyś. BRT	95	—	112
Ruch statków w Gdyni (cały rok)	weszło w tyś. NRT	542,2	72,7	194,9

Stężona woda utleniona, jej trwałość i rozkład

Alfons Krause.

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

Komunikat 57.[1])

W numerze styczniowym 1947 „Przemysłu Chemicznego“ J. Zawadzki [2]) ogłosił interesujący artykuł na temat fabrykacji stężonej wody utlenionej. Autor słusznie podkreśla, że 85%-owa woda utleniona była jednym z najważniejszych produktów przemysłu wojennego na terenie Niemiec i do jej zastosowania przywiązywano wielką wagę, co zresztą stwierdzili też eksperci anglosascy. Używano jej nie tylko jako materiału pędnego, niekiedy z różnymi paliwami, lecz przede wszystkim przeznaczona była dla uruchomienia niszczącej broni pociskowej i rakietowej jak V_1 i V_2. Chemicy polscy zapoznali się po raz pierwszy z tym produktem w r. 1943 na terenie Politechniki Warszawskiej. W ciągu ostatniego roku Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego posiadał pewną ilość takiej stężonej wody utlenionej około 85%-owej i użyto jej do celów badawczych.*) Produkt jest stosunkowo trwały, w ciemności nawet bardzo trwały. W ciągu jednego roku zmienił się tylko w bardzo nieznacznym stopniu. Zawiera on kwas ortofosforowy i pirofosforan sodu jako stabilizator. Po rozcieńczeniu wodą destylowaną trwałość jego może ulec zachwianiu, o ile użyta woda destylowana nie jest pierwszorzędnej czystości, a woda utleniona stężona nie zawiera odpowiedniej ilości stabilizatora. Poza tym należy się liczyć z malejącym stężeniem stabilizatora podczas rozcieńczania, co może wpływać ujemnie na trwałość produktu, gdyż prawdopodobnie w technicznej stężonej wodzie utlenionej znajdują się zanieczyszczenia, działające jako katalizatory. Przekonaliśmy się, że zarówno techniczna H_2O_2 jak i czysta woda utleniona, otrzymana z powyższego produktu drogą destylacji próżniowej, odznacza się dostateczną trwałością zarówno w roztwo-

*) Stężona woda utleniona nawet 90%-owa nie jest nowością chemiczną. W przedwojennych katalogach angielskich np. firmy B.D.H. Ltd. Londyn, figuruje 90%-owa H_2O_2 jako materiał wysyłkowy; przypuszczalnie nie wytwarzano jej jednak na wielką skalę dla przemysłu chemicznego.

rach bardziej jak i mniej stężonych, o czym informuje tablica I. Zawarty w technicznej wodzie utlenionej stabilizator dobrze spełnia zatem swoje zadanie nawet przy malejącym stężeniu.

TABLICA I.

Trwałość wody utlenionej w ciemni w 20°.

	techniczna woda utleniona ze stabilizatorem				czysta woda utleniona	
Stężenie początk.	85,6 %	36,3	11,7	3,0	40,1	3,1
po 9 dniach	85,6 %	36,2	11,5	3,0	39,9	3,0

TABLICA II.

Techniczna woda utleniona ze stabilizatorem w świetle rozproszonym w 20°.

Stężenie początk.	74,4 %	11,9	5,5
po 3 dniach	67,1 %	8,6	4,2

Wspomniane stabilizatory mogą działać jako „zatruwacze" poszczególnych ogniw, które biorą udział w nieprzerwanym łańcuchu reakcji katalitycznego rozkładu wody utlenionej. Stabilizatory mogą blokować wspomniane ogniwa, tworząc na powierzchni katalizatora trwałe związki kompleksowe. Mimo wszystko jednak uderza, że bardziej stężony (40%-owy) czysty roztwór H_2O_2 bynajmniej nie jest mniej trwały, niż rozcieńczony np 3%-owy, jakkolwiek według prawa działania mas reakcja rozkładu wody utlenionej w stężonym roztworze powinna zachodzić prędzej, niż w rozcieńczonym, zważywszy, że rozkład H_2O_2 zachodzi na ogół według reakcji I lub wyższego rzędu. W stężonej wodzie utlenionej cząsteczki jej są zasocjowane [1]) tak, że prostych cząsteczek H_2O_2 nie musi być w tym przypadku więcej, niż w roztworze rozcieńczonym. Asocjacja jest możliwa naskutek wiązania wodorowego, wobec czego atomy wodoru i tlenu zostają w znacznym stopniu unieruchomione i stają się tym samym mało reaktywne. Rozkład wody utlenionej polega bowiem na reakcji między atomami wodoru i tlenu, a ogólne równanie

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2 + 46\ Kcal.$$

nie potrafi wytłumaczyć w szczegółach tej reakcji. Wprawdzie mówi ono, że woda utleniona jest związkiem endotermicznym, wykazuje tendencję rozkładu, lecz energia aktywacji w tej reakcji jest stosunkowo duża. Próg tej energii można przekroczyć, działając światłem, wyższą temperaturą lub katalizatorami. Czynniki te są właśnie największymi wrogami trwałości wody utlenionej. Nietrwałość wody utlenionej ma jednak głębsze przyczyny, które sprowadzają się koniec końcem do właściwości strukturowych. Roztwór wodny H_2O_2 obejmuje bowiem dwa rodzaje izomerycznych cząsteczek: jedne utleniające, a drugie redukujące.[1]) Wiadomym jest, że woda utleniona niekiedy spełnia rolę utleniacza, jak w przypadku związków tytanu IV-wartościowego oraz jodowodoru w roztworze wodnym. W innych przypadkach działa ona redukująco, jak np. wobec $KMnO_4$, Ag_2O i żelaza III-wartościowego, zwłaszcza w związkach kompleksowych. Cząsteczkę utleniającą I można przedstawić wzorem H , a cząOO
H
steczkę redukującą II wzorem HOOH.[1]) Strukturę obu cząsteczek można też wyrazić wzorami elektronowymi, które nie wymagają założenia IV-wartościowego tlenu w cząsteczce I.

Normalnie biorąc, obydwie formy powinny się znajdować w określonej równowadze, której przesunięcie zależy od różnych czynników.

$$\begin{matrix} HOH \\ O \end{matrix} \rightleftharpoons HOOH$$

(I) (II)

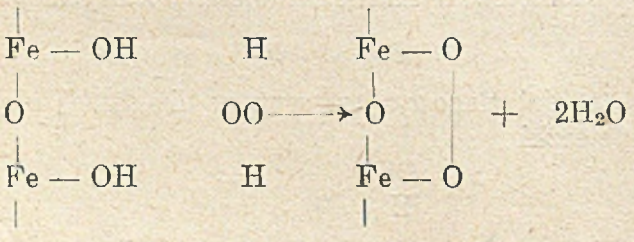
Jest rzeczą możliwą, że w działaniu różnych stabilizatorów przesuwa się równowaga wybitnie w jednym lub drugim kierunku, wskutek czego zachodzi mniejsze prawdopodobieństwo reakcji obu cząsteczek.

Natomiast katalizatory pośredniczą właśnie w tej reakcji, przy czym cząsteczka utleniająca I spełnia zadanie akceptora końcowego, cząsteczka II rolę odwodorowanego substratu. Takie katalizatory pochodzą najczęściej z rozmaitych związków metali, lub też z samych metali, które w gruncie rzeczy znajdują się prawie wszędzie w śladach. Metale mogą tworzyć pod wpływem utleniającej cząsteczki H nietrwałe nadtlenki metali, których poOO
H
tencjał tlenowy jest wyższy niż samej cząsteczki H
OO
H

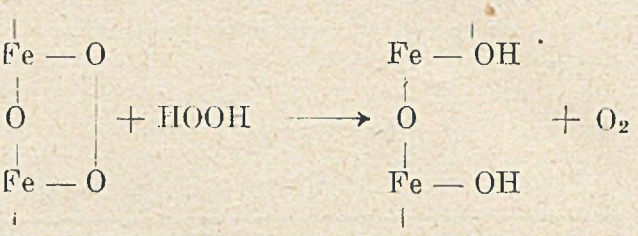
Nadtlenki metali mogą działać odwodorowująco wobec cząsteczki HOOH, wskutek czego powstaje tlen i woda. Powstawanie w tych reakcjach nadtlenowych związków metali np. żelaza III-wartościowego i miedzi II-wartościowej zostało stwierdzone na drodze analitycznej.[3]) Tworzą one ważne ogniwa pośredniczące w nieprzerwanym łańcuchu reakcji rozkładu H_2O_2. Tlenki metali nie zawsze działają, zwłaszcza gdy są zbyt trwałe i nie potrafią zamienić się w nadtlenki. Wodorotlenki metali zawdzięczają swą sprawność katalizatorską obecności w cząsteczce czynnych grup OH, związanych z atomem metalu, będących w posiadaniu aktywnego atomu wodoru, zajmujących pod względem energetycznym stanowisko pośrednie między H-atomem a H^+-jonem.[4]) Można je podstawić srebrem, na czym polega np. tworzenie się żelazinu sebra, np. $AgFeO_2$.[5]) Mogą one również działać wodorująco i zapoczątkować tym samym rozkład wody utlenionej.[6]) Na ogół sprawność katalityczna idzie w parze ze zdolnością wiązania srebra przez wodorotlenek żelazowy lub inne wodorotlenki, jak np. wodorotlenki kobaltawy i kobaltowy, miedziowy, ołowiawy. Nie wszystkie jednak gele tego typu o własnościach amfoterycznych są prawdziwymi wodorotlenkami — są one raczej wodzianami, zawierającymi w swych cząsteczkach wodę związaną w sposób kompleksowy jak np. getyt (α-$Fe_2O_3 . H_2O$) i „worodotlenek" glinu, niklu, cynku, kadmu i wiele innych.[7]) Z tych powodów brak im zdolności katalizatorskich.

Dla bezpostaciowego ortowodorotlenku żelazowego, jako katalizatora w rozkładzie wody utlenionej, ustalono następujący mechanizm reakcji:[6])[1])

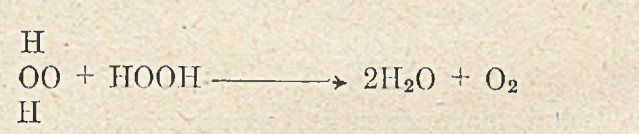
1) Odwodorowanie wodorotlenku żelazowego przez cząsteczki $\overset{H}{OO}$



2) Odwodorowanie cząsteczek HOOH przez nadtlenek żelazowy:



Właściwie chodzi, mimo skomplikowanego mechanizmu, o reakcję między obiema cząsteczkami wody utlenionej



Proste jony zdają się nie mieć wpływu katalicznego na rozkład wody utlenionej, natomiast roztwory wodne różnych soli, np. żelazowych, miedziowych, mogą działać pozytywnie, pod warunkiem jednak, że są zhydrolizowane jak np. $Fe\langle^{OH}_{SO_4}$ Wówczas działanie ich pokrywa się w zupełności z powyższym schematem, gdyż są one w posiadaniu czynnych grup OH.[8])

Katalityczny rozkład wody utlenionej może być tłumaczony za pomocą równań rodnikowych.*) I tak np. do wodorotlenku żelazowego przyczepić się może cząsteczka $\overset{H}{OO}$ naskutek wiązania wodorowego (hydrogen bond). Następnie po odłączeniu się cząsteczki wody można zauważyć rodnik HO. Do tego układu przyłącza się druga cząsteczka HOOH, w rezultacie czego odłącza się dalsza cząsteczka wody, a pozostaje rodnik O_2H, który może się rozłożyć na tlen, oddając swój wodór nadtlenkowi żelaza, zamieniając go w wodorotlenek żelazowy tak, że cały proces może się zacząć od nowa: [1]) (str. 201)

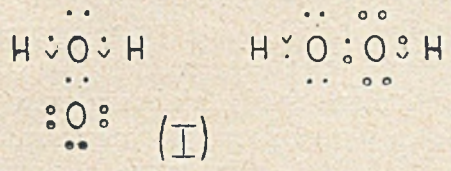
W tym nietrwałym kompleksie atomy wodoru i tlenu odznaczają się różnym poziomem energii i podlegają stałym i stopniowym, zachodzącym w czasie przesunięciom, co można uważać za równoznaczne z wędrówką elektro-

*) Rodniki w równaniach podkreślone są linią łukową, np. $\overset{\frown}{HO}$ lub $\overset{\frown}{HO}$.

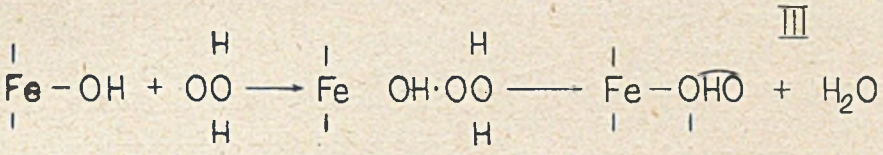
nów tam i z powrotem, t.zn. z rezonansem elektronowym w ramach tegoż kompleksu, którego egzystencja łączy się z powierzchnią katalizatora. Jeżeli taki rezonator elektronowy pracuje szybko, wówczas nie można w nim zauważyć żadnych zmian i wtenczas mówimy o katalizie kontaktowej.

W powyższym równaniu zaznaczyły się rodniki OH i O_2H. Właściwie rodniki te wywołują reakcje łańcuchowe rozkładu wody utlenionej w myśl równania.[9]) (V).

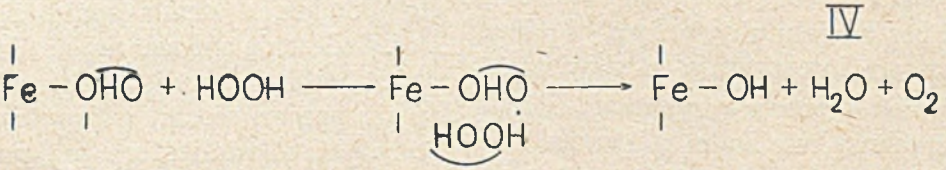
W analogiczny sposób można by tłumaczyć katalityczny rozkład wody utlenionej przez ferment katalazę, gdyż jej grupa prostetyczna (hematyna)[10]) obejmuje czynną grupę OH, związaną z atomem żelaza.



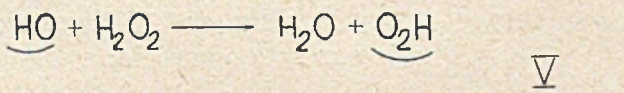
(I) (II)



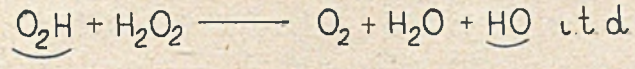
III



IV



V



Działanie katalityczne metali szlachetnych można by również interpretować powstawaniem na ich powierzchni związków pośrednich. Według H. de Boer'a [11]) nie tylko metale pospolite, lecz nawet takie jak platyna, zwłaszcza w rozdrobnieniu koloidalnym, mogą się pokryć warstewką monomolekularną tlenków. Poza tym platyna może tworzyć z wodorem układy stopotwórcze, w związku z czym dążyć będzie do oddzielenia atomów wodoru z cząsteczek HOOH. Atomy wodoru wchodzące w tego rodzaju stan ruchu należy uważać za zreformowane i specjalnie reaktywne tak, że stają się one łatwo utlenialne na skutek działania drugiej cząsteczki wody utlenionej OO. Również tworzenie się rodników należy w tych zjawiskach uwzględnić:[1])

$$Pt + HOOH \longrightarrow Pt...H...OOH \longrightarrow Pt...H + O_2H$$

$$O_2H + H_2O_2 \longrightarrow O_2 + H_2O + HO$$

$$Pt...H + HO \longrightarrow H_2O + Pt \text{ itd.}$$

Najenergiczniej działają w rozkładzie wody utlenionej katalizatory wieloskładnikowe amfoterycznych wodorotlenków metali. Katalizator trójskładnikowy (wysuszony na powietrzu) składający się z wodorotlenków żelaza trójwartościowego, miedzi dwuwartościowej i magnezu w stosunku atomowym Fe : Cu : Mg = 1 : 0,31 : 0,22 działa znacznie lepiej [3]) od platyny Bredig'a[12]), a nawet przewyższa sprawność katalizatorską samej hematyny.[13]) Nadspodziewanie korzystne wyniki osiągnięto z katalizatorem (użytym w postaci wilgotnego gelu) zawierającym ortowodorotlenek żelazowy, miedziowy i kobaltawy, w którym obydwa ostatnie spełniają rolę apo-

fermentu (podłoża - nosiciela), z którym wodorotlenek żelazowy jako grupa prostetyczna jest złączony. Ten superferment nieorganiczny przewyższa nawet w swym działaniu naturalną katalazę.[14]) W tych przypadkach chodzi o skomplikowany, sprzężony układ redukcyjno - oksydacyjny na zasadzie katalizy wielopoziomej stopniowanej, która przedstawia się jako nieprzerwany łańcuch reakcji z wodą utlenioną $\begin{matrix}H\\OO\\H\end{matrix}$ jako akceptorem końcowym z tym, że każdy poprzedzający człon odwodorowuje następny, podobnie zresztą jak w naturalnym układzie oddechowym, działając wprawdzie z tlenem jako akceptorem końcowym. Decydujące znaczenie dla zrozumienia działania aktywatorów (promotorów) np. wodorotlenku miedziowego*) wobec wodorotlenku żelazowego ma fakt, że nadtlenek miedziowy pod wpływem wody utlenionej powstaje łatwiej, niż nadtlenek żelazowy. Ten ostatni tworzy się jednak przez włączenie i pośredniczenie nadtlenku miedziowego prędzej, niż bezpośrednio z wodorotlenku żelazowego i wody utlenionej, wskutek czego warunki odwodorowania cząsteczek HOOH stają się korzystniejsze, a ogólnie biorąc rozkład wody utlenionej zachodzi prędzej, niż bez udziału aktywatora. Podane poniżej równania interpretują te zjawiska.[1])

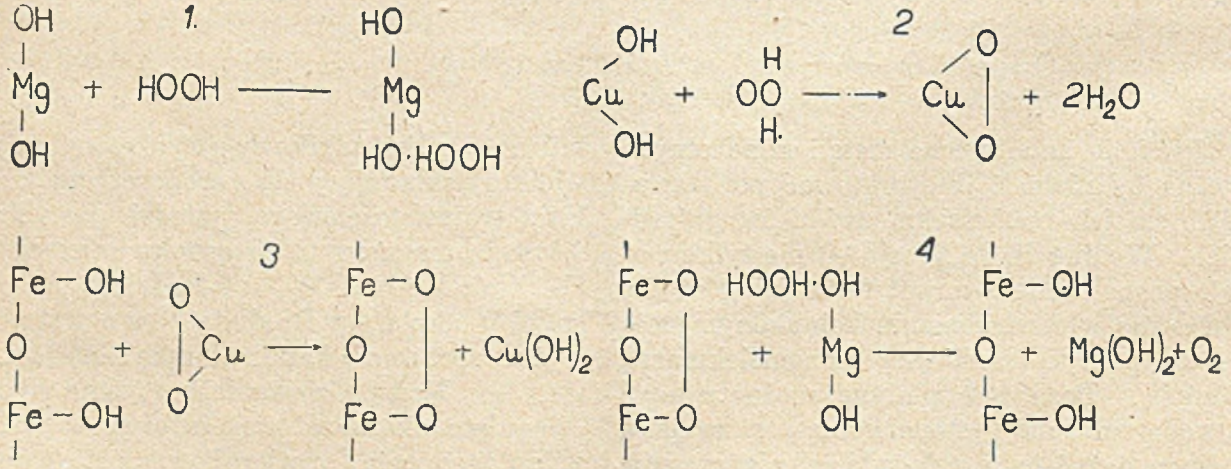
1) „Wabienie" (sorpcja) cząsteczek HOOH przez powierzchnię katalizatora (1).

2) Odwodorowanie wodorotlenku miedziowego przez $\begin{matrix}H\\OO\\H\end{matrix}$: (2)

3) Odwodorowanie wodorotlenku żelazowego przez nadtlenek miedziowy (3).

4) Odwodorowanie HOOH przez nadtlenek żelazowy (4).

Nie ulega wątpliwości, że stężona 85%-owa woda utleniona rozkłada się pod wpływem powyższych katalizatorów szczególnie gwałtownie, wydzielając tlen oraz przegrzaną parę wodną. Najważniejsze niebezpieczeństwo leży jednak w tym, że wspomniane katalizatory proste, a jeszcze bardziej wieloskładnikowe, nie tylko działają katalatycznie, lecz i peroksydatywnie, tzn. ułatwiają utlenianie (odwodorowanie) różnych substratów organicznych. Już w roku 1939 udało się w ten sposób utlenić kwasy organiczne alifatyczne, w tym nawet kwas octowy, który odznacza się szczególną trwałością i to za pomocą 0,3%-owej wody utlenionej w 20°C.[15]) Stężona woda utleniona działa tak energicznie, że różne substraty organiczne w tych warunkach się spalają. Można to łatwo zademonstrować na wykładzie. Na kafelku porcelanowym rozkłada się listek bibuły, dodaje kilka cm³ stężonej wody utlenionej, co na razie nie wywołuje żadnego prawie efektu. Po dodaniu jednak kilku grudek katalizatora woda utleniona zaczyna się raptownie rozkładać, pojawia się płomień, a bibuła spala się doszczętnie. Doświadczenie można najbezpieczniej wykonać w misce żelaznej, a jako substraty nadają się papier, słoma, wióry drzewne. Gdyby po dodaniu katalizatora przypadkowo ubyło za dużo wody utlenionej wskutek jej rozkładu, należy straty te uzupełnić przez dolanie dalszych kilku cm³. Porządek manipulacji można zresztą odwrócić: a więc na bibułę dać



Pokaz żywiołowej katalizy.

*) wodorotlenek miedzi działa aktywująco już w ilości 0,001 mgCuO w stosunku do 0,1 g wodorotlenku żelazowego.

najpierw katalizator, a potem wodę utlenioną. Jako niezawodne katalizatory nadają się w tym doświadczeniu wodorotlenek żelazowy lub rdza, wodorotlenek lub tlenek miedziowy (uwodniony), ołowiawy, dwutlenek manganu, a szczególnie wspomniany katalizator wieloskładnikowy. Ponieważ tego rodzaju katalizatory, zwłaszcza rdza, znajdują się prawie wszędzie, przeto 85%-owa woda utleniona jest niebezpiecznym materiałem, który łatwo może wywołać pożary. Trudny jest przede wszystkim jej transport, gdyż już wstrząsy mechaniczne przyśpieszają rozkład. Należy unikać za wszelką cenę używania środków lokomocji zbudowanych z drzewa i bliskości materiałów palnych np. benzyny (silnik samochodowy!). Lecz i w stanie spokoju, np. na terenie fabrycznym, niebezpieczeństwo bynajmniej nie jest mniejsze, gdyż wszędzie napotyka się na ślady rdzy i odpadki organiczne i przed tymi „złymi duchami" trudno po prostu się uchronić. Najłatwiej można się pozbyć tych kłopotów, rozcieńczając stężoną wodę utlenioną do ca 30 — 40% H_2O_2,nadającej się w zupełności dla potrzeb normalnych. Należy jednak przestrzegać, by do rozcieńczania użyta była bardzo czysta woda destylowana. Woda z pary odlotowej, jakiej się często na terenie fabrycznym używa, nie nadaje się do tego celu z powodu zawartości żelaza i innych metalicznych związków, które mogą wywołać kompletny rozkład H_2O_2.

PRZYPISY

1. Por. 56 komunikat: A. Krause „Teoria katalitycznego rozkładu wody utlenionej", Pozn. Tow. Przyjaciół Nauk (w druku)

2. J. Zawadzki, Przemysł Chemiczny (1947), Nr 1, str. 7.
3. A. Krause, L. Kwintkiewiczówna, A. Grochowska i Ż. Trzeciakowski, Ber. dtsch chem. Ges. *72* (1939), 161
4. A. Krause i A. Lewandowski, Z. anorg. Chem. *239* (1938), 313
5. A. Krause i K. Pilawski, Z. anorg. Chem. *197* (1931), 301
6. A. Krause i D. Kaniowska, Ber. dtsch. chem. Ges. *69* (1936), 1982
7. A. Krause, Koll. Z. *72* (1935), 18
8. A. Krause, Z. Ałaszewski i Z. Jankowska, Ber. dtsch. chem. Ges. *71* (1938), 1033
9. Por. Th. Bersin, Kurzes Lehrb. d. Enzymologie, Leipzig (1939). W sprawie rodników por. F. Haber i R. Willstätter, Ber. dtsch. chem. Ges. *64* (1931), 2844; W. A. Waters, The chemistry of free radicals, Oxford (1946).
10. Por Th. Bersin, l. c.
11. I. H. de Boer patrz A. Mittasch, Katalyse u. Determinismus, Berlin (1939).
12. G. Bredig, Inorganic Ferments, Colloidal Chemistry Vol. II. New York (1928)
13. R. Kuhn patrz A. Mittasch, Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen, Berlin (1935); G. M. Schwab, Handb. d. Katalyse, Biokatalyse, Wien (1941); A. Krause i współpracownicy 3).
14. A. Krause i J. Kajewski, wyniki dotąd nieopublikowane.
15. A. Krause i Z. Jankowski, Ber. dtsch. chem. Ges. *70* (1937), 1744.
16. A. Krause, Roczniki Chem. *19* (1939), 129.

Summary:

Concentrated 85% hydrogen peroxide is stable when kept in darkness and in the presence of certain stabilizers. Under the influence of catalysts, i. e. certain metals and metallic compounds it decomposes rapidly. The influence of these catalysts causes an uninterrupted chain of catalytical reactions based on a graded succesive catalysis. Catalysts containing more than one element are especially active. The uninterrupted chain of reactions may also be represented by radical equations and finally as an electronic resonance.

Penicylina prokainowa

Doc. dr. Tadeusz Korzybski.

(Z Państw. Zakł. Higieny. Warszawa).

Doniesienie tymczasowe.

Ze względu na korzystne farmakologiczne własności penicyliny prokainowej (nowokainowej), które zostały opisane przez Sullivana, Symmesa i in. (1), przedsięwzięliśmy próby preparatywnego jej uzyskania. Autorzy powyżsi podali, że penicylina prokainowa (pp) rozpuszcza się w wodzie około 0,75%. Wobec tej stosunkowo małej rozpuszczalności próbowaliśmy początkowo uzyskać strąt, dodając stężone, a nawet nasycone roztwory (60% wagowo) chlorowodorku prokainy do stężonych roztworów penicyliny. Liczne jednak próby pozostały bez rezultatu, mimo energicznego chłodzenia i pocierania pałeczką. Nawet penicylina w substancji łatwo rozpuszczała się w stężonych, a także nasyconych roztworach chlorowodorku prokainy. Jedna z tych prób dała jednak pożądany wynik:

w kilka minut po rozpuszczeniu się penicyliny powstał biały, obfity strąt. Umożliwiło to ustalenie warunków wytrącania, względnie krystalizowania pp.

Do różnych preparatów penicyliny, krystalicznych soli potasowych, sodowych, benzylopenicyliny (G), lub bezpostaciowych sodowych i wapniowych o różnym stopniu czystości, od 42 do 95%, dodawano porcjami roztwory chlorowodorku prokainy, od 5% do 60% (najczęściej 40 do 60%) w ilości od równej do dziesięciokrotnej ilości użytej penicyliny. Uzyskiwano przy tym zawsze wolniejszą, lub szybszą krystalizację pod warunkiem, że:

1) penicylinę rozpuszczano nie w wodzie a wprost w roztworach prokainy,

2) koncentracja penicyliny rozpuszczonej w dodanym roztworze prokainy nie była mniejsza od 20 — 30% i

3) nie dodawano wody przed zakończeniem krystalizacji.

Rozpuszczenie penicyliny w większej ilości nawet nasyconych roztworów prokainy nie prowadziło do krystalizacji, a także dalszy dodatek prokainy w substancji nie dawał rezultatu. Przy użyciu rozcieńczonych roztworów prokainy krystalizacja nie jest ilościowa. Optimum stężenia zależy od stopnia czystości penicyliny. Uzyskany strąt przemywano wielokrotnie (2 do 8 razy) 6%-ym roztworem prokainy i kilkakrotnie (2 — 3 razy) wodą dest. Uzyskane preparaty suszono w próżni (0,03 mm Hg) w 35 — 40°C. Preparaty z krystalicznych soli penicyliny są śnieżno białe, z penicylin żółtych — lekko kremowe. Żółty barwik, towarzyszący penicylinie, tak trudny do oddzielenia, pozostając w roztworze, zostaje przy tym sposobie postępowania oddzielony. Wydajności krystalizacji wynosiły od 69 do 95% w przeliczeniu na penicylinę, w zależności od stopnia czystości uzyskanego preparatu. Przy założeniu, że w otrzymanym preparacie jedna cząsteczka penicyliny łączy się z jedną cząsteczką prokainy (zasady), aktywność uzyskanych preparatów, mierzona jodometrycznie i biologicznie, wynosiła od 87,5% do 96% aktywności teoretycznej. Ogrzewanie w 99°C przez 75 minut powoduje utratę 95% aktywności. Roztwory wodne tracą połowę aktywności w ciągu 3 dni przebywania w temperaturze pokojowej; jednocześnie roztwór zakwasza się, pH zmienia się z 7,0 na 4,8, co jest wynikiem powstawania dwukarboksylowej pochodnej penicyliny, redukującej 8 do 9 atomów jodu na jedną cząsteczkę. Rozpuszczalność uzyskanej pp w wodzie w 20°C wynosi około 0,2 — 0,4%; w 6% roztworze chlorowodorku prokainy — około 0,1%; w acetonie, eterze etylowym i alkoholu etylowym preparat jest źle rozpuszczalny. W 50% acetonie rozpuszcza się dobrze. W roztworze n/10 NaOH rozpuszcza się dobrze, znacznie gorzej w n/10 HCl. Z roztworów w 50% acetonie nie wypada po dodaniu kilku objętości wody. Punkt topnienia nieostry, z rozkładem: 95° — 107°C.

Po wykonaniu powyższych doświadczeń doszła do moich rąk praca Salivara, Edgera i Browna (2). Uzyskali oni krystalizację pp przez zmieszanie 50% roztworów wodnych krystalicznej penicyliny G z 0,8 objętości 43%-go (wagowo) roztworu chlorowodorku prokainy. Autorzy ci, zakładając w soli prokainowej benzylopenicyliny (G) obecność jednej cząsteczki wody krystalizacyjnej, uzyskali aktywność preparatu niemal równą teoretycznej. Otrzymali oni również sól prokainową amylo-penicyliny (penicyliny dwuhydro-F). Nie wzmiankują jednak o możliwości uzyskania pp z preparatów nieoczyszczonej, żółtej penicyliny.

Dalsze badania w toku.

Piśmiennictwo:

1) N. P. Sullivan, A. T. Symmes, H. C. Miller, H. W. Rhodenhamel Jr. A new penicillin for prolonged blood levels. Science. *107*. 169. (1948).

2) C. H. Salivar, F. H. Edger, E. V. Brown. Crystalline procaine penicillins. J. am. Chem. Soc. *70*. 1287. (1948).

Summary:

The conditions of crystallization of procaine penicillin are given. Penicillin, yellow or white preparations of sodium, potassium or calcium salts should be dissolved in concentrated procaine hydrochloride solutions to give at least 20—30% solutions. Water should not be added unless crystallization is complete. Some characteristics of procaine penicillin are mentioned.

Kataliza zawiesinowa

Inż. Wacław Szukiewicz

Z pośród wielkiej ilości nowych metod i ulepszeń w produkcji chemicznej, dokonanych w okresie wojny, jedną z najważniejszych jest metoda katalizy zawiesinowej. Metoda ta polega na tem, że masa silnie rozdrobnionej substancji stałej utrzymywana jest w strumieniu odpowiednich gazów lub par w formie gęstej, kotłującej się zawiesiny, przypominającej swym wyglądem gotującą się ciecz.

Znaczenie katalizy zawiesinowej (Fluid Catalyst) polega na tym, że reprezentuje ona nową technikę operowania substancjami stałymi, ważną specjalnie tam, gdzie zachodzi przenoszenie dużych ilości ciepła i gdzie potrzebny jest ścisły kontakt między substancją stałą a gazami.

Pomimo, że kataliza zawiesinowa powstała i rozwijała się początkowo wyłącznie w dziedzinie przemysłu naftowego St. Zj., nowa metoda znajdzie napewno zastosowanie nietylko w całym przemyśle chemicznym, ale i w innych pokrewnych dziedzinach. Ze względu na szeroki zasięg możliwości stosowania tej metody, jak i na jej dodatnie cechy, powinna ona zwrócić na siebie uwagę techników, którzy znajdą w tej metodzie szereg inspiracji do dalszych udoskonaleń różnych procesów.

Dotychczasowa technika przeprowadzania reakcji kontaktowych pozostawia dużo do życzenia. Do głównych braków zaliczyć trzeba trudności, związane z przeprowadzeniem silnie egzotermicznych lub endotermicznych reakcji, spadek aktywności katalizatorów, spowodowany złemi warunkami regeneracji, oraz brak ciągłości w procesach kontaktowych, w których okres reakcji zwykle zmienia się perjodycznie z okresami regeneracji.

Próby zastosowania nowych metod przeprowadzania katalizy jak np. wprowadzenie tzw. metody „T.C.C.“*) (termoforowej) przez Socony Vacuum Oil Co. albo metody katalizy zawiesinowej, nieruchomej**) zastosowanej przez Imperial Oil, Lmt., usunęły tylko częściowo dawne wady, zamieniając je, jak np. w wypadku metody termoforowej, na inne braki konstrukcyjne. Dopiero metoda katalizy zawiesinowej ruchomej, którą należałoby nazywać w skrócie katalizą zawiesinową, wykazuje zdecydowany postęp, otwierając szerokie pole dla ulepszeń procesów katalitycznych.

Jako przykład znaczenia katalizy zawiesinowej wystarczy wskazać na dziedzinę syntezy węglowodorów. Dotychczas panująca w tej dziedzinie metoda Fischer - Tropsch'a, która powstała i rozwinęła się w ostatnim dziesięcioleciu w Niemczech, posiada duże wady w opracowaniu inżynieryjnym, uniemożliwiające szerokie zastosowanie, na jakie zasługuje. Sposób Fischer - Tropsch'a jest bowiem procesem b. wartościowym nietylko dlatego, że pozwala syntetyzować benzynę i oleje z dostępnych surowców, jakiemi są H_2 i CO, lecz i dlatego, że umożliwia on produkcję różnych związków tlenowych jak np. wartościowe dla innych syntez alkohole, kwasy i ketony.

Wielką wadą dotychczasowych instalacji Fischer - Tropsch'a jest (obok użycia kosztownego katalizatora) mała wydajność w stosunku do zajmowanej przestrzeni reakcyjnej, trudności, jakie się napotyka przy chłodzeniu zachodzącej reakcji, oraz brak odpowiedniej regeneracji ciepła. Wynikają z tego duże koszta inwestycyjne, które wraz z niską liczbą oktanową otrzymywanych benzyn uniemożliwiają ekonomiczne stosowanie tej metody.

Wady te mogą być całkowicie usunięte przez zastosowanie katalizy zawiesinowej. W tym kierunku idą obecnie prace w St. Zj., który to kraj, pomimo swoich bogatych pokładów naftowych, rozpoczyna usilne poszukiwania źródeł syntetycznych benzyn i olejów, widząc gwałtowne zwiększanie się zapotrzebowania na nie oraz wyczerpywanie się swoich zapasów. Próby zastosowania metody katalizy zawiesinowej do otrzymywania benzyn z gazu naturalnego sposobem podobnym do procesu Fischer - Tropsch'a dały już wyniki dodatnie. Sytuacja na rynku benzynowym oraz wprzęgnięcie do pracy w dziedzinie syntezy węglowodorów znacznych środków finansowych i sił technicznych St. Zj. pozwala przewidywać, że już w niedalekiej przyszło-

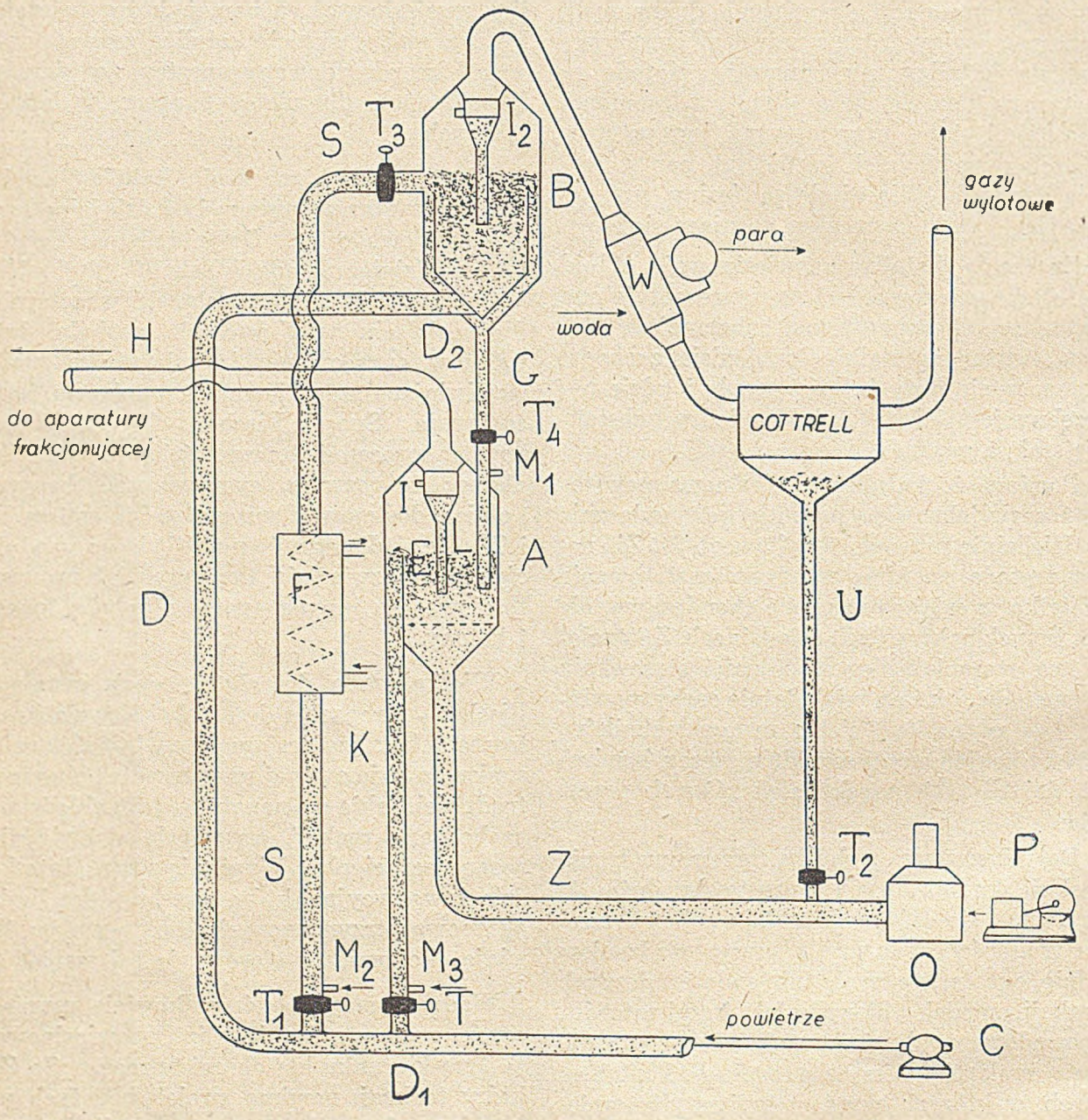
*) Termofor Catalytic Cracking.

**) Suspensoid Catalytic Cracking Proces.

ści zastosowanie katalizy zawiesinowej w tej dziedzinie odbędzie się w największej skali.

Zasada metody zawiesinowej podana jest na rys. 1.

zie katalizatora, zawracane z powrotem na dno reaktora. Zależnie od ilości katalizatora, wchodzącego do reaktora, odchodzi z niego przez rurę K odpowiednia ilość do rury D



Rys. 1

Do reaktora A wtłaczane są z pomocą kompresora P pary lub gazy razem z rozpylonym katalizatorem, tworzącym w nich zawiesinę. W ścisłej zależności od warunków procesu, zawiesina katalityczna utrzymuje się w reaktorze na pewnym poziomie E, powyżej którego uchodzą gazy, zawierające tylko porywane ze sobą niewielkie ilości katalizatora. Uchodzące gazy przechodzą przez cyklon I, gdzie oddzielają się resztki pozostałego w gazie katalizatora, zawracane z powrotem na dno reaktora. Zależnie od ilości katalizatora, wchodzącego do reaktora, odchodzi z niego przez rurę K odpowiednia ilość do rury D (wciąż w formie zawiesiny) przez co gęstość zawiesiny pozostaje w reaktorze niezmienna. Dmuchawa powietrzna C wtłacza do rury D określoną ilość powietrza, które wypycha zawiesinę katalizatora zużytego do regeneratora B, gdzie zużyty katalizator poddaje się regeneracji. Regeneracja polega na spalaniu osadzonego na katalizatorze węgla w strumieniu powietrza. Dla osiągnięcia wielkiej ilości ciepła podczas reakcji egzotermicznej

pewną ilość katalizatora zawraca się przez rurę S i chłodnicę F, następnie rurą D z powrotem do regeneratora B. Zregenerowany katalizator spada rurą G z powrotem do reaktora A, zamykając w ten sposób swój obieg. Gazy poddane katalitycznej reakcji po przejściu przez cyklon I idą do aparatury frakcjonującej, która rozdziela je na różne składniki. Powietrze regeneracyjne przechodzi przez cyklon I_2, w którym oddziela się główna część porwanego przez powietrze katalizatora i dalej przechodzi przez wymiennik ciepła W, aparat Cottrella i rurę wylotową. W wymienniku ciepła W gorące powietrze oddaje swoje ciepło wodzie i parze, zaś strącone przez aparat Cottrella resztki katalizatora spadają rurą U do rury Z, by stamtąd trafić znowu do reaktora A. Wtłaczana przez rurę Z do reaktora mieszanina gazów (lub cieczy) z katalizatorem przechodzi przez przegrzewacz O.

Zasada metody katalizy zawiesinowej, pokazana na rys I, realizowana jest w różny sposób i automatyzacja obiegu zawiesiny katalitycznej za pomocą odpowiednich instrumentów odgrywa w praktyce bardzo ważną rolę dla dobrego prowadzenia procesu. Ważnem jest, by powietrze nie przedostało się do reaktora, co mogłoby wywołać eksplozję, również by gazy reakcyjne nie przedostały się do rury D i regeneratora B, gdzieby uległy spaleniu, powodując straty.

Dla zabezpieczenia się od powyższych niepożądanych możliwości, obieg zawiesiny katalitycznej regulowany jest za pomocą wskaźników różnicowych ciśnień między odpowiedniemi punktami, które wskazują na wielkość oporów przepływowych w różnych sekcjach systemu krążenia zawiesiny. Tak np., by powietrze z rury D nie dostało się do reaktora A przez rurę K, spadek ciśnienia w rurze K powinien być większy aniżeli spadek ciśnienia na długość rury $D_1 — D_2$. Z chwilą, gdy różnice ciśnień w obu rurach zbliżają się do niebezpiecznej granicy, zasuwa T automatycznie się zamyka. Gęstość zawiesiny katalitycznej nie jest wszędzie jednakowa i zależy od potrzeby utrzymywania odpowiednich różnic ciśnień, zgodnie z prawami hydrostatyki, w celu osiągnięcia dobrego ruchu obiegowego katalizatora w formie zawiesiny. Praktyka wskazuje na osiągnięcie nieprzewidywanych gęstości zawiesiny, która np. przy krakingu oleju naftowego dochodzi do 410 kg. katalizatora na 1 m^3 gazu. Przy wielkich gęstościach zawiesiny osiąganej w rurze K, cząsteczki katalizatora mają tendencję do skupiania i wytrącania się z zawiesiny. Dla przeciwdziałania temu wpuszcza się w miejscu M_3 pewną ilość pary lub gazów wylotowych, które utrzymują katalizator w zawiesinie, a jednocześnie wypychają z rury K gazy reagujące z powrotem do reaktora A. W podobnych celach wpuszcza się parę lub odpowiednie gazy do rury S w punkcie M_2, oraz do rury G w punkcie M.

Otrzymanie zawiesiny katalitycznej, ustabilizowanej zależy od szeregu warunków, a przede wszystkim od stosunku ilościowego frakcji katalizatora o różnym stopniu rozdrobnienia, oraz od szybkości strumienia gazów lub par. Doświadczenie wykazało, że jednorodnie rozdrobniony katalizator nie daje dobrej zawiesiny, że przewaga lekkich (silnie rozdrobnionych) frakcji często wywołuje tworzenie się kanałów przez które gaz przechodzi, nie tworząc zawiesiny, zaś przewaga zbyt wielkich cząstek powoduje silne uderzenia i nieregularny ruch zawiesiny. W ostatnich czasach zaczęto używać w przemyśle naftowym katalizatorów formowanych i rozdrabnianych w specjalny sposób, tzw. katalizatorów mikrosferoidalnych (microspheroidal).

W dotychczasowych instalacjach katalizy zawiesinowej, przeznaczonych do rozkładu katalitycznego olejów naftowych, średnia szybkość gazów w reaktorze wynosi około 1,5 — 2,0 m/sek., ciśnienie 1 — 4 atm. rozdrobnienie cząstek katalizatora waha się w granicach od 0,07 mm — 2 mm, zaś stosunek katalizatora i oleju wynosi od 3 — 14 kg katalizatora na 1 kg oleju.

W porównaniu do dawnych sposobów przeprowadzania katalizy niejednorodnej metoda katalizy zawiesinowej ma następujące cechy dodatnie:

1. technika wytwarzania „zawiesiny" dostarcza doskonałego środka dla dobrego wymieszania i kontaktu cząstek substancji stałej z gazami,
2. pozwala ona na utrzymanie bardziej jednostajnej temperatury reakcji i regeneracji. Gdy temperatura w retortach wypełnionych nieruchomym katalizatorem waha się w granicach od 5° — 20°C i więcej, w zależności od grubości

warstwy katalizatora i jego przewodnictwa, temperatura w katalizie zawiesinowej waha się, nawet w reaktorach wielkich, w granicach zadziwiająco małych od 3° — 6°C. Jest to wynikiem doskonałego przemieszania cząsteczek w zawiesinie katalitycznej.

3. Kataliza zawiesinowa charakteryzuje się wysoką liczbą przenoszenia ciepła i
4. dużym rozdrobnieniem katalizatora, a co za tym idzie znacznym zwiększeniem jego powierzchni. Powierzchnia tych cząstek katalizatora jest jednocześnie względnie wolna od błonki gazowej, otaczającej zwykle katalizator nieruchomy, a to dzięki ruchowi cząsteczek w zawiesinie. Warunki powyższe wpływają znacznie na zwiększenie szybkości reakcji.
5. Ciągłość reakcji katalitycznej i regeneracji. Ma to doniosłe znaczenie w reakcjach katalitycznych związków węglowych, zachodzących w wyższych temperaturach, w których następuje wydzielanie się węgla, osadzającego się na katalizatorze. W miejscach aktywnych katalizatora węgiel ten tworzy skupiska, które przy procesie regeneracji spalają się, wytwarzając miejscowe przegrzanie. To zjawisko przegrzania katalizatora jest jedną z głównych przyczyn spadku aktywności katalizatora i skrócenia czasu jego pracy oraz zmniejszenia wydajności reakcji. Użycie silnie rozdrobnionego katalizatora, ciągłość regeneracji i możność ściślejszego utrzymywania temperatury regeneracji, bez miejscowego przegrzania katalizatora, pozwala przewidywać znaczne polepszenie zarówno wydajności reakcji, jak i czasu pracy katalizatora. Jednocześnie ciągłość procesu katalitycznego pozwala na zmniejszenie aparatury, redukując dużą ilość retort katalitycznych, potrzebnych przy perjodycznej pracy reaktorów, do dwóch retort zasadniczych: reaktora i regeneratora, upraszczając w ten sposób znacznie całą instalację.
6. Kataliza zawiesinowa daje możność użycia dużych objętości reakcyjnych i
7. daje możność przesuwania ilości substancji stałej względnie tanio i prosto w postaci zawiesiny, bez użycia kosztownych mechanicznych urządzeń, koniecznych np. w metodzie termoforowej. W instalacjach przemysłu naftowego w St. Zj., produkujących ca. 15,000 baryłek *) benzyny dziennie, ilość katalizatora przesuwanego w postaci zawiesiny dochodzi do 50 ton na minutę.
8. Pozwala na doskonałe wykorzystanie ciepła reakcji. W obecnych instalacjach, stosujących metodę katalizy zawiesinowej, wykorzystanie ciepła reakcji dochodzi do 70%. Jednocześnie, bezpośrednie zetknięcie gazów lub olejów z gorącym, zregenerowanym katalizatorem, stale zawracanym do procesu, daje duże oszczędności w cieple i usuwa potrzebę kosztownych wymienników ciepła.

Ujemne strony katalizy zawiesinowej polegają głównie na:

a) dość znacznych kosztach inwestycyjnych, związanych z koniecznością umieszczenia olbrzymich regeneratorów lub reaktorów na dużych wysokościach (25 m — 40 m), ze względu na wymagania hydrostatyki, dla umożliwienia automatycznego ruchu zawiesiny katalitycznej,

b) na trudnościach utrzymania jednorodnego ruch zawiesiny, która podlega częstym zaburzeniom, wywołanym aglomeracją cząsteczek katalizatora lub ich rozpyleniem w czasie pracy,

c) na stratach katalizatora w uchodzących gazach.

Dodatnie cechy katalizy zawiesinowej są tak duże, że już dotychczasowa, krótka historia jej rozwoju wykazuje wielkie osiągnięcia.

Badania nad katalizą zawiesinową w celu jej zastosowania do krakingu katalitycznego zostały rozpoczęte w St. Zj. przez Standard Oil Development Co. jeszcze przed wojną. W maju 1942 r. uruchomiono pierwszą instalację przemysłową katalizy zawiesinowej do rozkładu olejów na benzyny, a do 1945 r. wybudowano w przemyśle naftowym St. Zj. około 30 podobnych instalacji. Wspaniały rozwój produkcji benzyny w czasie wojny jest w dużym stopniu wynikiem zastosowania tej metody. W chwili obecnej, po 6 latach swego

*) Baryłka benzyny waży około 160 kg.

rozwoju przemysłowego, 58,5% całej zdolności produkcyjnej katalizy krakingowej przemysłu naftowego świata, z wyjątkiem Z.S.R. R. przypada na katalizę zawiesinową. Jak duże są instalacje tego procesu, wykazują następujące liczby: w instalacjach, produkujących około 15,000 baryłek benzyny dziennie, reaktor ma około 6 metrów średnicy i 15 metrów wysokości i może pomieścić 75 — 100 ton katalizatora w postaci zawiesiny, zaś pojemność regeneratora pozwala na pomieszczenie do 300 t. katalizatora. Ilość przetłaczanego dziennie w formie zawiesiny katalizatora wynosi ponad 60,000 t. Szybki rozwój katalizy zawiesinowej stwarzał potrzebę stałego postępu. Ulepszono znacznie oddzielanie unoszonych z gazami cząstek katalizatora, tak że obecnie straty katalizatora wynoszą około 0,005% jego ilości, stale zawracanej do biegu. Obniżono konstrukcję instalacji, głównie dzięki zmniejszeniu spadku ciśnienia w strumieniu zawiesiny. Usunięto główne rury, znajdujące się dotychczas nazewnątrz, a ruch zawiesiny katalitycznej między regeneratorem a reaktorem dokonywuje się w rurach, umieszczonych w większej swej części wewnątrz tych aparatów, tak samo jak wewnątrz dokonywuje się oddzielenie prawie całej masy katalizatora unoszonego w gazach. Ulepszono technikę otrzymywania dobrego krążenia zawiesiny i jej stabilizacji. Ulepszenia te pozwoliły na zmniejszenie kosztów instalacji i na lepszą ekonomię ciepła.

Po wojnie została zawarta umowa między Standard Oil Development Co. a towarzystwem M. W. Kellog Co., dotycząca stosowania przez to towarzystwo metody katalizy zawiesinowej do różnych procesów katalitycznych. Z tow. Dorr Co. została zawarta umowa stosowania tej metody do procesów innych, aniżeli procesy katalityczne. W r. 1947 M. W. Kellog Co. wybudowało dla firmy Sherwin Williams Co. w Chicago instalację dla katalitycznego utlenienia naftalenu na bezwodnik kwasu ftalowego ze zdolnością produkcyjną około 5 t. bezwodnika na dobę. Osiągnięto 99% czystości bezwodnika ftalowego i zmniejszono straty, obniżając temperaturę reakcji. Instalacja powyższa pozwoliła na zmniejszenie kosztów produkcyjnych i zmniejszenie możliwości wybuchów, gdyż, jak informują, ciągły ruch cząsteczek katalizatora w zawiesinie rozprasza fale eksplozyjne. Dorr Co. wybudowało pierwszą fabrykę do wypalania wapna, stosującą zasadę techniki zawiesinowej również z dobrym skutkiem i opracowuje budowę podobnej fabryki na 100 t. produkcji dziennej. Odpowiednio rozdrobniony surowiec (węglan wapnia) styka się w przeciwprądzie z gazami, tworząc w nich zawiesinę. Piec do wypalania wapna dzieli się na trzy sekcje. Rozdrobniona masa węglanu wapnia wchodzi do sekcji górnej, w której podgrzewa się do około 600°C i spada w postaci zawiesiny przez rurę przelewową do sekcji średniej, gdzie następuje wypalanie wapna, poczym spada do dolnej sekcji, gdzie się ochładza przez powietrze płynące do góry, oddając mu swe ciepło. Na uwagę zasługuje sposób ogrzewania sekcji górnej i środkowej, do których wstrzykuje się bezpośrednio paliwo płynne. Ilość powietrza jest ściśle regulowana; koncepcja wstrzykiwania paliwa bezpośrednio do zawiesiny dała doskonałe wyniki, gdyż ciepło spalania paliwa natychmiast rozpraszało się wśród całej zawiesiny, nie powodując miejscowego przegrzewania.

Projektuje się szereg innych zastosowań katalizy zawiesinowej np. do gazyfikacji węgla i wypalania koksu, do prażenia rud, redukcji metali, ich utleniania i chlorowania. Zastosowanie katalizy zawiesinowej do jednostopniowej metody produkcji butadienu z alkoholu może dać znaczne korzyści przez zwiększenie wydajności butadienu, jak i zwiększenie czasu pracy części katalizatora (MgO), która jest specjalnie czuła na miejscowe przegrzanie, zachodzące podczas regeneracji. Różne procesy będą stawiały różne warunki konstrukcyjne i dotyczasowe dane są tylko podstawą wyjściową dla dalszego rozwoju tej metody.

W chwili obecnej największy wysiłek skoncentrowany jest na zastosowanie katalizy zawiesinowej do procesu Fischer - Tropsch'a. Tow. Hydrocarbon Research, Inc. N. Y. ukończyło próbne badania nad otrzymywaniem benzyn z gazu ziemnego przy użyciu nowego katalizatora z żelaza, oraz zastosowaniu katalizy zawiesinowej do procesu podobnego do procesu Fischer - Tropsch'a. Metoda ta została nazwaną „Hydrocol Process" i będzie realizowana na dużą skalę przemysłową przez Tow. Carthage Hydrocol, Inc., które ma na ukończeniu budowę pierwszej fabryki dla otrzymywania 80 oktanowej benzyny z gazu

ziemnego w Brownsville, Texas. Druga fabryka będzie budowana przez Stanolind Oil and Gas Co., prawdopodobnie w Hugoton, Kan.

Nowe opracowanie inżynieryjne reakcji chemicznej, wykorzystanej przez Fischer-Tropsch'a (wskazanej przez doświadczenia Sabatier jeszcze w r. 1902), pozwala na zwiększenie wydajności w stosunku do objętości reaktora, wykazuje doskonałą regenerację ciepła, utrzymanie równomiernej temperatury w wąskich granicach, stosuje tani katalizator żelazny, który daje paliwa płynne o wyższej liczbie oktanowej, aniżeli dotychczas stosowany, kosztowny katalizator z kobaltu. Te zalety Hydrocol Process'u pozwalają na przewidywanie, że cena benzyny produkowanej wyżej podanym sposobem będzie wynosić około 5,25 c za gallon (3,78 l) czyli będzie mogła ona konkurować z benzyną z ropy naftowej.

Znaczenie tego procesu polega nie tylko na tym, że jest to nowa metoda ekonomicznego otrzymywania benzyn z gazu ziemnego, lecz i na tym, że toruje ona drogę również do ulepszeń w procesie otrzymywania benzyn z węgla, które to ulepszenia powinny uczynić ten proces bardziej ekonomicznym. Kongres St. Zj. uchwalił znaczne sumy na zakrojone na dużą skalę próby przeprowadzenia syntezy benzyn i olejów z węgla. Budowa instalacji badawczej dla otrzymywania benzyny i olejów z węgla jest na ukończeniu koło Pittsburgh'a. Pa. i w Bruceton, Pa., zaś latem 1948 r. projektowane jest uruchomienie pierwszej fabryki syntetycznej benzyny z węgla w Louisiana, Mo.

Polska, bogata w węgiel, a biedna w związki węglowodorowe, ma wszelkie podstawy nietylko do śledzenia rozwoju tej metody, lecz niezależnie, do rozpoczęcia prac nad poznaniem zasad i umiejętności stosowania techniki zawiesinowej, która w dziedzinie katalizy przynieść powinna wyjątkowo duże korzyści.

Artykuł niniejszy ma na celu podkreślenie dużych możliwości techniki katalizy zawiesinowej. Jej studium początkowe musi się oprzeć na literaturze, której spis możliwie pełny, podany jest poniżej razem z numerami niektórych patentów dotyczących katalizy zawiesinowej, których ilość w ostatnich czasach zwiększa się bardzo szybko.

LITERATURA I PATENTY DOTYCZĄCE KATALIZY ZAWIESINOWEJ

1) Murqhree E. V. (oraz współpracownicy) „Fluid Catatyst Process" — Catalytic Cracking of Petroleum. nd. Eng. Chem. 35, 786, 1943.
2) Thomas C. L. (oraz współpracownicy) „Cracking with Catalysts" Oil & Gas J. 42, 131 Nov. 11, 1943.
3) Kalbach J. C. „Improving Solids - Gas Contacting by Fluidization" Chem. & Met. June 1944, p. 94.
4) Murphree E. V. (oraz współpracownicy) „Improved Fluid Process for Catalytic Cracking Trans. A. I. Ch. E. 41, 19, 1945.
5) Dimming H. — Petroleum Times. 49, 1036-8, 1945.
6) Singh A. D. „Partial Devolatilization of Coal by the Fluidization Process" American Gas Association Meeting, June 1946.
7) Daniels L. S. „Fluid Catalyst Technique" Pet. Ref. 25, III, Sept. 1946.
8) „Unit operations and equipment fluidized solids" Chem & Met. Eng. 53, 140 February 1946.
9) Obryadchikov S. N. Neftyanoe Khoz. 24, Nr. II, 36-45 (1946).
10) Read D. Natl. Peroleum News 38, R. 313-17, 1946.
11) Read D, Petroleum Refiner 25, 233-6, 1946.
12) Read D, Petroleum Times 50, 426-8, 430, 1946.
13) Mac Donald M, Instrumentation 2, No. 3, II-13, 1946.
14) Mac Donald M. Petroleum Refiner 25, 471-74, 1946.
15) Walter J. F. J. Inst. Petroleum 32, 295-303, 1946.
16) Wickham H. P. Mech. Eng. 68, 237-40, 1946.
17) Gilliland E. R. „Fluidized Powder Technique" Chem. Eng. 54:270, April 1947.
18) Parent J. D.; Yagel N., and Steiner C. S. „Basic Observations From Laboratory Equipment" Chem. Eng. Progr. 43:429-36, August, 1947.
Artykuł zawiera szereg wartościowych danych (przyp. autora art.).
19) Keith P. C. „Gasoline from Natural Gas" American Gas Association Monthly 28, 243, 1946. Wartościowy artykuł informacyjny.
20) Daniels L. S. Petroleum Refiner 26, 65-72, 1947.
21) Kalbach J. C. Chem. Eng. 54, 105-8,January 1947.
22) Howes D. A. Ind. Chemist 23, 217-25, 1947.
23) Snuggs J. F. Petroleum Refiner 26, 129-32, 1947.
24) Thornton D. P. Petroleum Processing 2, 173-6, March 1947.
25) Van Dornick E. Petroleum Engr. 18, No. 7, 149-54, 1947.
26) Kite R. P. and Roberts E. J. „Fluidization in Non-Catalytic Operations" Chem. Eng. December 1947, p. 112.
27) Donald F. Boucher „Fluid Dynamics" Ind. a. Eng. Chem. January 1948, p. 32.
28) Murphree (oraz współpracownicy) „Fluid solids technique applications in the petroleum Industry" Inst. Petr. J., 33:608-20,October 1947.
29) Wiley (oraz współpracownicy) „Accurate particle size determination of fluid catalyst by coordination of roller analysis and microscopic examination" Petr. Refiner 26:90-3, December 1947.
30) Grote H. W. and Olsen C. R. „Pilot plant evaluation of fluid cracking catalysts" Petr. Refiner 26:104-6, November 1947.

31) „More Gasoline Less Coke" Oil & Gas J. 45 (43), 82-3, 1947.

32) Trainer R. P.; Alexander N. W. and Kunreuther F. „Fluid Bed Catalytic Cracking Plant" Ind. and Eng. Chemistry, January 1948, p. 175. Artykuł dobrze informujący o urządzeniu pół-technicznej katalizy zawiesinowej krekingowej.

Numery niektórych patentów dotyczących zawiesiny katalitycznej:

U. S. Patents No. No.

2,409,596; 2,409,690; 2,410,284; 2,410,309; 2,411,603; 2,411,996; 2,413,373; 2,413,273; 2,414,002; 2,414,373; 2,414,883; 2,414,852; 2,414,883; 2,417,867; 2,420,534; 2,421,616; 2,417,973; 2,420,558; 2,420,542.

Summary:

A description is given of suspension catalysis (Fluid catalyst), scientific principles and technical possibilities, its advantages and disadvantages, installation, costs and prospects of using this method in Poland.

Rezonans chemiczny

Inż. Józef Hurwic

1. Wstęp.

Modele atomów i cząsteczek bezsprzecznie odegrały w chemii olbrzymią rolę: usystematyzowały naszą wiedzę w różnych dziedzinach chemii, wytłumaczyły wiele faktów i pozwoliły przewidywać nowe. Bardziej wnikliwe badania wskazały jednak na zjawiska, których wprowadzone modele nie potrafiły wyjaśnić. Ten „kryzys" modeli ma również miejsce w dziedzinie wzorów chemii strukturalnej. Chemicy muszą tedy niejednokrotnie rezygnować z przejrzystych modeli na rzecz metod, opisujących zjawiska fizyczne i chemiczne w sposób doskonalszy, choć pozbawiony dawnej poglądowości. Są to matematyczne metody mechaniki kwantowej, operujące tzw. funkcjami falowymi. W zastosowaniu do chemii metody te stworzyły nową dziedzinę nauki, którą obejmuje się nazwą chemii kwantowej.

Mechanika kwantowa zrewidowała nasze dotychczasowe poglądy na charakter wiązań chemicznych i wprowadziła pojęcie rezonansu chemicznego (Slater[1] i Pauling[2,3]). Teoria rezonansu wychodzi z falowych własności elektronu, delokalizuje go, rozpatrując zamiast zlokalizowanego elektronu chmurę elektronową o pewnym rozkładzie gęstości w przestrzeni, otaczającej jądra atomów cząsteczki. W takim ujęciu ten sam elektron może z równym prawdopodobieństwem znajdować się zarówno obok jednego atomu, jak i obok innego.

Rezonans chemiczny wyjaśnia szereg faktów, wobec których bezsilne były klasyczne modele elektronowe.

Podajemy tu jakościową charakterystykę teorii rezonansu z pominięciem dość skomplikowanej strony matematycznej zagadnienia.

2. Nakładanie się struktur.

Chemia klasyczna zna różne rodzaje wiązań, które według nowych poglądów stanowią jedynie wypadki graniczne. Falowa teoria cząsteczki bierze pod uwagę nie jeden jej stan, lecz różne możliwe stany cząsteczki. Stany te mogą **nakładać się** wzajemnie i cząsteczka może znajdować się w stanie niejako mieszanym, w którym **współistnieją** poszczególne stany składowe. To nakładanie się różnych stanów, różnych struktur, nazywamy **„rezonansem"**[4].

Konsekwencje rezonansu są szczególnie doniosłe w wypadku stanów **bliskich energetycznie**, lub tym bardziej **równoważnych energetycznie** (maksymalny rezonans). Gdy dwa stany składowe cząsteczki są nierównocenne pod względem energetycznym, to z punktu widzenia teorii rezonansu oznacza to tylko, że stan mniej korzystny jest mniej prawdopodobny i wobec tego jest w mniejszym stopniu reprezentowany w strukturze wypadkowej.

Rozważania matematyczne wykazują, iż rezonans różnych stanów prowadzi do obniżenia energii cząsteczki, a więc do jej stabilizacji. Stan wypadkowy posiada zawsze energię niższą od każdego ze stanów składowych. Toteż cząsteczka, w której ma miejsce wyraźny rezonans, odznacza się dużą trwałością. Elektrony uzyskują dodatkową możliwość poruszania się w polu kilku jąder i ściągania ich. Obniżenie energii przejściowych typów struktury stanowi zupełnie nowy wniosek, wprowadzony do rozważań chemii przez teorię rezonansu.

Tylko w wypadku stanów izolowanych, tzn. odległych od najbliższych stanów kwantowych cząsteczki, rezonans może być w rozważaniach praktycznych pominięty. Tylko wtedy ma sens np. lokalizacja wiązań chemicznych, reprezentujących pary elektronów, tylko wtedy daje ona prawdziwy lub w przybliżeniu prawdziwy obraz wzajemnego oddziaływania chemicznego atomów w cząsteczce.

3. Wiązanie jonowe i atomowe.

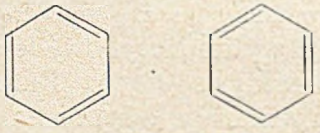
Rozważmy cząsteczkę dwuatomową. Możliwe tu jest wiązanie jonowe czyli heteropolarne, bądź atomowe czyli homeopolarne. Gdy poziom energetyczny pierwszego stanu jest **znacznie** wyższy niż drugiego, np. w cząsteczce H_2, wówczas możemy praktycznie mówić o „czystym" wiązaniu atomowym. Gdy, na odwrót, poziom energetyczny, odpowiadający wiązaniu jonowemu, jest **znacznie** niższy, niż przy wiązaniu atomowym, np. w cząsteczce NaCl, wtedy cząsteczka jest praktycznie jonowa. W wypadku, gdy energia obu stanów jest jednakowa, np. dla cząsteczki HF, nie ma sensu mówić ani o wiązaniu jonowym, ani atomowym, lecz należy strukturę cząsteczki rozpatrywać, jako wynik współistnienia obu stanów. Najbardziej jednak rozpowszechniony jest wypadek, gdy oba stany różnią się energetycznie, jednak niezbyt wiele. Dominuje wtedy stan niższy energetycznie, ale nie można, jak w pierwszych dwóch przypadkach, pominąć stanu drugiego. Tak np. w cząsteczkach HCl, HBr czy HJ mamy rezonans z przewagą wiązania atomowego [5,6].

4. Pierścień benzenowy.

Wybitną rolę odgrywa rezonans w wypadku złożonych cząsteczek organicznych, w których często występują stany energetycznie bliskie.

Teoria rezonansu usuwa trudności, na jakie natrafiali chemicy w próbach podania wzoru strukturalnego benzenu, który należy przecież do najbardziej podstawowych związków organicznych. Jak wiemy, wzór Kekulego w postaci 6-członowego pierścienia, w którym trzy wiązania podwójne występują na przemian z pojedynczymi, nie jest w stanie wytłumaczyć wielu własności benzenu. Mimo trzech wiązań podwójnych związek nie posiada charakteru połączenia nienasyconego. Doświadczenie stwierdza istnienie tylko jednej odmiany orto-dwupodstawionych pochodnych benzenu, podczas gdy, według wzoru, położenia orto (1,2) i (1,6) nie powinny być równocenne, gdyż w jednej z odmian atomy węgla przy podstawnikach byłyby połączone wiązaniem pojedynczym, zaś w drugiej — podwójnym. Wzór Kekulego nie tłumaczy również wielkiej trwałości pierścienia benzenowego. Skomplikowane koncepcje Thielego, Dewara, Clausa, Armstronga i Bayera nie usunęły bynajmniej tych sprzeczności.

Zagadnienie to w sposób prosty rozwiązuje teoria rezonansu. Weźmy pod uwagę następujące 2 struktury benzenu, zgodne ze wzorem Kekulego *):



Są one równoważne energetycznie. Zachodzi tu więc rezonans. Ze współistnienia (nakładania się) obu struktur wynika równocenność wszystkich 6 wiązań, które można by nazwać „półtorakrotnymi". Konsekwencją rezonansu jest brak wiązań podwójnych, a więc charakteru nienasyconego, oraz wielka trwałość pierścienia, trudna do wytłumaczenia przy założeniu istnienia wiązań pojedynczych, występujących w każdej z obu struktur z oddzielna.

Rezonans tłumaczy też specyficzne własności optyczne benzenu[5,6].

Należy podkreślić, iż teoria rezonansu w zastosowaniu do benzenu nie jest bynajmniej odrodzeniem starej hipotezy o oscylacji wiązań podwójnych. Równocenność wiązań oznacza według teorii rezonansu, iż gęstości chmur elektronowych między wszystkimi parami atomów węgla są jednakowe.

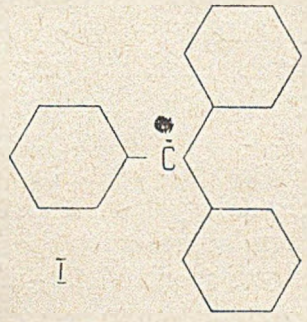
Rezonans chemiczny nie ma oczywiście nic wspólnego z tautomerią. Poszczególne odmiany tautomeryczne różnią się konfiguracją atomów, zaś w różnych strukturach rezonansowych danego związku konfiguracja jąder jest jednakowa. Poszczególne tautomery są to różne substancje, znajdujące się w stanie równowagi ze sobą, więc w zasadzie mogą

*) Ścisłe rozważania chemii kwantowej uwzględniają również inne możliwe struktury benzenu.

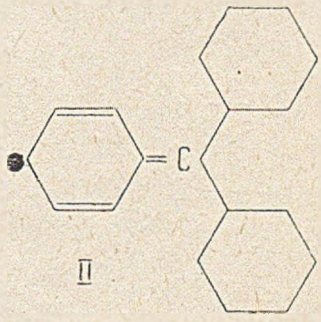
być wyodrębnione, natomiast różne struktury rezonansowe współistnieją w **każdej cząsteczce.**

5. Wolne rodniki organiczne.

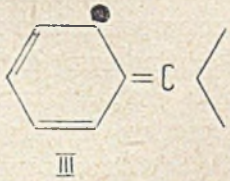
Z punktu widzenia zasad chemii kwantowej wolne rodniki organiczne przestały być niezrozumiałym wyjątkiem od ogólnych praw chemii organicznej, w której „panuje" węgiel 4-wartościowy. Jako przykład wolnego rodnika organicznego weźmy pod uwagę trójfenylometyl $C(C_6H_5)_3$ powstający przy dysocjacji termicznej sześciofenyloetanu $(H_5C_6)_3C—C(C_6H_5)_3$ [5,6]. Dysocjacja ta wymaga zaledwie 12 kcal, podczas gdy w innych związkach do przerwania wiązania C—C trzeba aż 60 kcal. Małe ciepło dysocjacji sześciofenyloetanu świadczy o dużej trwałości powstających rodników. Geneza ich trwałości tkwi w rezonansie. Trójwartościowy może tu bowiem być nie tylko środkowy atom węgla, lecz również w każdym z trzech pierścieni atom węgla w pozycji para i 2 atomy w pozycji orto:



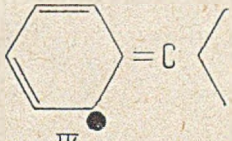
I



II



III



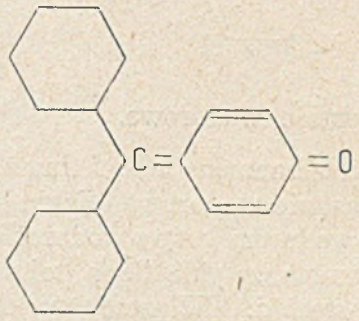
IV

...ogółem 10 przypadków.
(Niewysyconą wartościowość oznaczamykropką).

Wytworzenie wolnego rodnika z jednym atomem węgla 3-wartościowego jest bardzo trudne. W danym jednak wypadku zamiast jednego węgla **całkowicie** trójwartościowego mamy 10 węgli **częściowo** trójwartościowych. W cząsteczce wolnego rodnika istnieje 1 elektron bez pary. Jeśli jest on zlokalizowany przy jednym atomie, to warunkuje wielką energię swobodną i silną tendencję rodnika do natychmiastowego wstępowania w reakcję. Gdy zaś elektron ten jest „rozmazany" między 10 atomów, to tendencja ta jest znacznie osłabiona. Wraz ze wzrostem ilości grup fenylowych wzrasta łatwość dysocjacji na wolne rodniki.

6. Chinoidowy i benzoidowy układ wiązań.

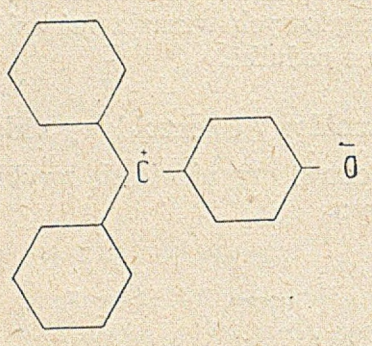
Fuksonowi przypisuje się zwykle wzór chinoidowy:



Gdyby nie wchodziło tu w grę zjawisko rezonansu, związek ten powinienby mieć nie-

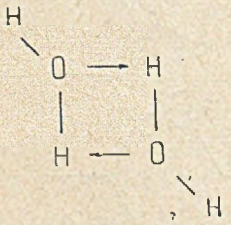
duży moment dipolowy, zbliżony do momentu dipolowego benzofenonu ($2{,}95.10^{-18}$ jednostek elektrostatycznych), który różni się od fuksonu tym, że zamiast grupy chinonowej zawiera grupę karbonylową. Tymczasem dokładne pomiary[7] wykazywały, iż fukson posiada moment dipolowy prawie dwukrotnie większy ($5{,}83.10^{-18}$ jedn. elektryost.). Da się to wytłumaczyć rezonansem struktury chino-

idowej ze strukturami silnie polarnymi, np. strukturą typu benzoidowego:

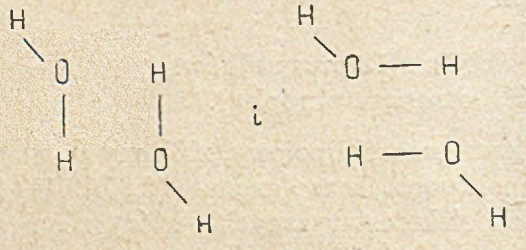


7. Wiązanie wodorowe.

Teoria rezonansu łatwo tłumaczy również tzw. wiązanie wodorowe, jakie tworzy się między wodorem grupy wodorotlenowej a innym atomem, zwykle tlenu, tej samej lub innej cząsteczki. Wiązanie to odgrywa np. pewną rolę (obok sił van der Waalsa) w procesie asocjacji wody. Powstające w wodzie zespoły dwucząsteczkowe można schematycznie przedstawić w postaci:



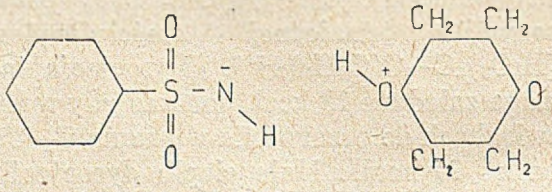
gdzie strzałka symbolizuje wiązanie wodorowe. Z puktu widzenia teorii rezonansu zespół taki można traktować jako wynik nakładania się dwóch struktur:



Tak samo można wytłumaczyć mechanizm asocjacji alkoholi, kwasów organicznych itp.

Wiązania wodorowe może również powstawać między cząsteczkami ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika. W dwuoksanowych roztworach, np. amin, atom tlenu z cząsteczki dwuoksanu oddziaływuje na wodór grupy aminowej, powodując wzrost jej charakteru elektroujemnego.

Zagadnienie to badano np. w odniesieniu do organicznych sulfamidów[8], które ze względu na aktywność bakteriologiczną stanowią przedmiot olbrzymiego zainteresowania w chemoterapii. Powstają tu struktury typu:



8. Zakończenie.

W teorii rezonansu posługujemy się różnymi strukturami tej samej cząsteczki. Należy jednak zdawać sobie sprawę z tego, że istnieje tylko **jedna realna** struktura złożonego typu (realna chmura elektronowa), zaś rozłożenie jej na stany granicznego typu, do których chemicy **przywykli**, jest jedynie **przybliżonym** sposobem **opisania** stanu cząsteczki. Teoria rezonansu, stanowiąc radykalną rewizję aparatu wzorów strukturalnych, daje jednocześnie sposób posługiwania się tym aparatem w sposób zgodny ze współczesnymi teoriami fizyki.

Gwoli bezstronności zaznaczyć jednak należy, że teoria rezonansu ma również przeciwników. Np. Anderau[9] kwalifikuje ją jako teorię „fantastyczną" i przeciwstawia jej teorię elektronowej koordynacji, której używa również do wytłumaczenia budowy związków aromatycznych.

Z ostrą krytyką teorii rezonansu wystąpił też Czelincew[10]. Wskazuje on na pewne fakty doświadczalne, pozostające w sprzeczności z teorią rezonansu i podaje nowy, „kontaktowy" wzór benzenu z 6-cioma atomami węgla, naładowanymi na przemian dodatnio i ujemnie.

Wydaje się jednak, iż podstawy matematyczne i duża na ogół zgodność z materiałem doświadczalnym obronią teorię rezonansu.

LITERATURA:

1. Slater, Phys. Rev., 37, 489 (1931).
2. L. Pauling, J. Chem. Phys., *1*, 362 (1933).
3. L. Pauling, The nature of the chemical bond (Cornell University Press, 1940).
4. D. A. Boczwar, Uspiechi Chimii, *16*, 129 (1947).
5. J. K. Syrkin i M. E. Djatkina, Chimiczeskaja swiaź i strojenie molekuł (Moskwa, Leningrad, 1946).
6. W. N. Kondratjew, Struktura atomow i molekuł (Moskwa, Leningrad, 1946).
7. A. A. Maryst i S. F. Acree, J. Research NBS, *38*, 505 (1947).
8. E. N. Gurianowa. Żurn. Fiz. Chim., *21*, 633 (1947).
9. W .Anderau, Theoretische Chemie (Basel, 1944). (Zasady teorii Anderau'a podaje prof. B. Modrzejewski w „Wiadomościach Chemicznych" — 1948 r., zesz. 1, str. 1).
10. G. W. Czelincew, Izwiestija Akademii Nauk SSSR, Otdielenie Chimiczeskich Nauk, 1947 r., Nr 1, str. 31.

Summary:

The author explains the principles of the theory of resonance and gives a number of examples of its application to inorganic and organic chemistry.

Zastosowanie organicznych wymieniaczy jonów w procesach chemicznych

Inż. Brunon Planeta.

Oddawna znane i od około 40 lat stosowane w procesach zmiękczania wody, nieorganiczne wymieniacze jonów (permutyty), zostały uzupełnione w ostatnich latach dwiema grupami wymieniaczy organicznych.

Pierwsza grupa tych t. zw. organolitów, zawierających kwasy humusowe lub ich pochodne, otrzymywana przez obróbkę chemiczną i termiczną rozmaitych substancji pochodzenia roślinnego, jak słoma, drzewo, torf, węgle brunatne i kamienne, posiadająca zdolność wymiany tylko kationów na inne kationy lub wodór nosi nazwy: Permutyty węglowe, Wofatyty Z, H — permutyty, Zeokarby.

Druga grupa wymieniaczy dzieli się na: **kationity**, zdolne do wymiany kationów, otrzymywane przez kondensację z formaliną związków aromatycznych, posiadających grupy fenolowe, sulfonowe, karboksylowe i aldehydowe, oraz **anionity**, posiadające zdolność wymiany i przyłączania anionów, a otrzymywane przez kondensację aromatycznych i alifatycznych amin z formaliną.

Szczególnie ta druga grupa żywic syntetycznych, istniejąca pod nazwami Wofatytów i Amberlitów, stała się przedmiotem wielu prac badawczych i znalazła w przemyśle chemicznym szereg ciekawych zastosowań.

Zastosowanie wymieniaczy jonów do zmiękczania i odsalania wody, zasilającej kotły parowe jest wyczerpująco opisane w artykule prof. T. Kirkora w numerach 7, 8—9 Przemysłu Chemicznego z roku 1946. Podany tam jest również szczegółowy podział na grupy i opis aparatury odsalającej wodę.

W artykule niniejszym ograniczę się do krótkiego wyszczególnienia różnorodnych zastosowań procesu wymiany jonów w przemyśle chemicznym na podstawie literatury obcej, uzupełniając je zestawieniem innych jeszcze możliwości, które, jak przewidywać należy, dać mogą również dobre wyniki.

Odsalanie wody przy pomocy organolitów znalazło szerokie zastosowanie ze względu na prostą budowę, oraz łatwość obsługi urządzeń. Otrzymana woda, pozbawiona prawie całkowicie składników mineralnych, jest jakościowo równoważna wodzie destylowanej (odpowiada normom farmak. U.S.P.), a koszt jej wytworzenia stanowi drobną część kosztów destylacji. Tanie chemikalia do regeneracji tych żywic (HCl, H_2SO_4, NaOH, NH_4OH) oraz możliwość powtarzania cyklu wymiany i regeneracji dziesiątki tysięcy razy bez wymiany ładunku, spowodowały ogromne rozpowszechnienie tego prostego sposobu odmineralizowania wody.

W ostatnich latach, nawet zawarty w wodzie kwas krzemowy, który normalnie nie daje się usunąć w procesie wymiany jonowej, może być prawie całkowicie wyeliminowany przez uprzednie przeprowadzenie go w zespolony anion mocnego kwasu fluorokrzemowego (dodatek Na_2F_2).

Już w okresie 1937—40 r., szereg przemysłów Stanów Zjednoczonych instalował takie urządzenia do odsalania wody do celów produkcyjnych, a mianowicie: fabryki octa-

nu celulozy, produktów farmaceutycznych i chemicznych, syntetycznego kauczuku, mas plastycznych, przemysł żywnościowy, zakłady srebrzenia luster i t.p.

Obecnie stosowane są różne typy urządzeń, począwszy od efektownych laboratoryjnych aparatów, które, dołączone do kranu wodociągowego, dają określony strumień „destylowanej" wody i posiadają urządzenie automatycznie sygnalizujące wysycenie warstw wymieniacza (wzrost przewodnictwa i zapalenie żarówki), po przez drobne instalacje, dające kilkadziesiąt litrów, aż do wielkich urządzeń przemysłowych, odsalających wodę w ilościach powyżej 100.000 mtr.^{3} na dobę.

Bardziej jednak interesujące są inne zastosowania wymieniaczy jonów, które można podzielić na kilka grup:

A. Usuwanie z rotworów niepożądanych domieszek.
B. Wydobywanie wartościowych składników z roztworów b. rozcieńczonych.
C. Rozdzielenie kilku sybstancji chemicznych.
D. Wymiana pewnych anionów lub kationów na inne.
E. Kataliza.
F. Prace analityczne.

A. Usuwanie z roztworów niepożądanych domieszek.

Przemysł Cukrowniczy. Czynione są duże wysiłki w kierunku wyzyskania własności wymieniaczy jonów do oczyszczania soku cukrowego. Budowane są doświadczalne i przemysłowe zakłady, pracujące według tej metody. Wysoka wydajność cukru, zredukowanie ilości i podwyższenie jakości melasu są czynnikami zachęcającymi do tych prób. Badania są prowadzone zarówno w kierunku oczyszczenia soku surowego, jak i cukru surowego. Otrzymany normalną metodą sok cukrowy z trzciny lub buraków, posiada czystość około 90% i pozwala wydobyć 83,5% do 85% czystego cukru. Zastosowanie procesu wymiany jonów do oczyszczania soku podnosi czystość do 96,5 — 98,5%, tj. co najmniej 95% całkowitej ilości cukru daje się wydobyć. Prócz mineralnych, usunięte zostaje 60 — —90% niecukrów organicznych, znaczna część koloidów i substancji barwnych. Istnieje możliwość uzyskania ubocznie aminokwasów przy regeneracji organolitów.

Cukrownia, w której sok dyfuzyjny po przez wymieniacze kationów i anionów idzie wprost na stacje wyparną, nie posiada pieca wapiennego, defekacji, saturacji, błotniarek i stacji siarkowania.

Cykl wymiany jonów trwa oczywiście znacznie krócej, niż przy odsalaniu wody, tj. od 1/2 —1 godz. i od 1 1/2 — 2 godz. na przemywanie i regenerację. Największą pozycję kosztów stanowią chemikalia, potrzebne do regeneracji organolitów. Na 1 tonę przerobionych buraków potrzeba 7 — 12 kg. kwasu siarkowego 66° Be. i około 2 kg. bezwodnego amoniaku.

Przemysł Przetwórczo - Owocowy. Stosując wymieniacze organiczne, uzyskano poprawę jakości produktów, wyodrębniając ubocznie poważne ilości cennych kwasów organicznych, j. np. cytrynowy. Sok z jabłek, zawierający często związki arsenu, miedzi i ołowiu, pochodzące z opryskiwania drzew, daje się oczyścić z dobrym wynikiem.

Stosując organolity, usuwające aniony i kationy, otrzymano również dobre wyniki w następujących produkcjach:

Usuwanie kwasu solnego, użytego do otrzymania **glukozy** ze skrobi.

Oczyszczanie **gliceryny, sorbitu i pektyn.**

W produkcji **żelatyny** osiągnięto zmniejszenie zawartości popiołu z 2,6 do 0,09%.

Oczyszczony tą drogą **melas** okazał się przydatny do produkcji kwasu **cytrynowego.**

Formalina, zawierająca szkodliwą w produkcji mas plastycznych domieszkę kwasu mrówkowego, może być prawie całkowicie pozbawiona tego składnika.

Oczyszcza się również **sulfonowane oleje** od nadmiaru kwasu siarkowego.

Ogólnie należy przewidywać, że szereg niewymienionych tu związków, szczególnie farmaceutyków i odczynników, daje się na tej drodze oczyścić znacznie prościej i taniej, niż jakąkolwiek inną metodą.

Interesujący jest fakt oczyszczania przy pomocy organolitów substancji, nie mających charakteru elektrolitów. Oczyszczane są oleje, benzyna od związków miedzi, ropa naftowa od domieszki $MgCl_2$ i $CaCl_2$. Stwierdzono

jednak, że staranne wysuszenie tych produktów powodowało wstrzymywanie procesów wymiany jonów.

Ponieważ organolity usuwają całkowicie z roztworów dodatnie i ujemne jony, powodujące koagulację koloidów, można otrzymać bardzo trwałe zole przepuszczaniem koloidalnych roztworów przez odpowiednie organolity. Otrzymano w ten sposób zol kwasu krzemowego przepuszczając roztwór szkła wodnego przez kationit. Analogicznie otrzymano zole kwasów molibdenowego i wolframowego. W sposób podobny, stosując anionit, można otrzymać trwałe zole wodorotlenków żelaza i glinu.

B. Wydobywanie cennych składników z roztworów rozcieńczonych.

Do regeneracji miedzi z wód, otrzymanych przy produkcji sztucznego jedwabiu metodą miedziową, stosowano w jednej z niemieckich fabryk kationit. Roztwór siarczanu miedzi, otrzymywany podczas regeneracji kationitu kwasem siarkowym, był zawracany do produkcji.

Wody odpływowe z kopalń i hut, zawierające sole metali, nadają się szczególnie do procesów wymiany jonów. Prócz odzyskania cennych niekiedy metali, osiąga się korzyści, oczyszczając jednocześnie wody ściekowe z trujących składników. Stosowane są tu czasem tańsze wymieniacze węglowe i w przypadku, gdy składnik jest dostatecznie cenny, można zamiast regeneracji wprowadzić wysycony organolit wprost do pieca w charakterze koncentratu. W Związku Radzieckim zastosowano do usuwania ołowiu z wód odpływowych z kopalni torf, który po wysyceniu zawierał około 11% ołowiu.

W przypadku wolframu, molibdenu i chromu — lepsze wyniki daje przeprowadzenie metalu w anion i zastosowanie anionitu.

Spodziewać się również należy, że w fabrykach, pracujących na kontaktach, otrzymywane przy produkcji katalizatorów b. rozcieńczone roztwory soli metali będą mogły być przed spuszczeniem do kanału odpowiednio wyzyskane przez zastosowanie organolitów.

Wytłoki winogron przy zastosowaniu anionitów pozwalają na otrzymanie poważnych ilości kwasu winowego.

Interesujący jest fakt zastosowania organolitów, przy otrzymywaniu alkaloidów kory chinowej. Ekspedycja amerykańska w poszukiwaniu środków antymalarycznych pracowała w terenie, posługując się przenośną aparaturą do wymiany jonów. Wyługowane rozcieńczonym H_2SO_4 alkaloidy były „wyłapywane" na kolumience z organolitem i otrzymywane w postaci stężonego roztworu alkoholowego.

W podobny sposób otrzymywane są z wyciągów roślinnych alkaloidy: morfina, skopolamina i atropina.

C. Rozdzielanie kilku substancji chemicznych.

Dobierając odpowiednio organolity, oraz zachowując właściwe pH roztworu, można rozdzielać substancje o różnym charakterze chemicznym. Typowym przykładem są aminokwasy, które można rozdzielać z dobrym skutkiem, wyzyskując fakt, że aminokwasy o charakterze zasadowym są zatrzymywane w kationicie, a kwaśne w anionicie. Rozpoczęto na skalę przemysłową produkcję kwasu glutaminowego, lizyny, histydyny i argeniny.

Z dobrym wynikiem udało się oddzielić witaminę B_1 od B_2, jak również wydobywać je z roztworów bardzo rozcieńczonych.

Na Kongresie Chemicznym w Londynie, w ubiegłym roku była referowana sprawa rozdzielania izotopów radioaktywnych i pierwiastków grupy ziem rzadkich przy zastosowaniu organolitów.

Stosowanie kationitów o selektywnym działaniu pozwala oddzielać metale, znajdujące się w roztworze. Istnieją w tej dziedzinie liczne patenty, m.in. na oddzielanie cynku od miedzi.

D. Wymiana pewnych anionów i kationów na inne.

Pomijając znane wymiany kationów Na^+ na Ca^{++} i Mg^{++} i tp. cenne są również w praktyce możliwości wymiany jonu Cl^- na SO_4^{--}. Siarczany amin dają się w prosty sposób, (przez przepuszczenie przez organolit) zamienić na chlorowodorki.

Podczas produkcji streptomycyny niezbędne w pewnym stadium zobojętnienie wytwarza sól trudną do usunięcia. Zamiast tej operacji przepuszcza się roztwór w celu odkwa-

szenia przez anionit. W jednym z następnych stadiów procesu w ten sam sposób można zamienić siarczan streptomycyny na chlorowodorek.

E. Kataliza.

Kation wodorowy, zawarty w kationicie, może działać katalitycznie. Ogrzewanie np. sacharozy z rozdrobnionym kationitem powoduje częściową inwersję.

Wysokowrzące związki, o dużej lepkości, mogą być otrzymywane przy zastosowaniu organolitów. Ogrzewanie alkoholu butylowego z kwasem olejowym i kationitem pozwala otrzymać ester, który oczyszcza się przez proste filtrowanie. Powstającą wodę wydziela się w postaci azeotropu. Również substancje, łatwo polimeryzujące pod wpływem mocnych kwasów, dają się analogicznie przeprowadzić w estry jak np. alkohol furylowy.

Przeprowadzono próby otrzymywania w ten sposób acetali. Zgłoszono patent na otrzymywanie pentaerytrytu przez przepuszczenie mieszaniny aldehydów i chlorku sodowego przez anionit.

F. Prace analityczne.

Na uwagę zasługuje zagęszczanie roztworów, posiadających małą zawartość szukanego składnika, dzięki przepuszczaniu przez organolit i następnemu rozpuszczaniu w małej ilości kwasu, względnie ługu.

Stosując np. wodę zawierającą 12,5 mg Ni w litrze, uzyskano 20 — 40-krotne zatężenie roztworu w przeciągu krótkiego czasu.

Szybka analiza siarczanów Na, K, Ca, Fe, Al, polegająca na przepuszczeniu badanego płynu przez kationit i następnym odmiareczkowaniu roztworem NaOH pozostałego wolnego kwasu, pozwala skrócić czas analizy do 5 — 7 minut.

Dobre wyniki osiągnięto przy rozdzielaniu metali o charakterze amfoterycznym, jak Sb, Mo, Wo, Zn, Al od Fe, Cu i tp. a także i od As, który przez anionit nie jest pochłaniany.

W przypadku oddzielania wolframu od żelaza (stosunek 1 : 400) uzyskano wyniki lepsze, niż na jakiejkolwiek innej drodze.

Przytoczone wyżej zastosowania organolitów, mają na celu zainteresowanie ogółu chemików niezwykle cennymi własnościami tych żywic, oraz spowodowanie rozpoczęcia badań w tym kierunku. Należałoby przede wszystkim przewidzieć w planie wytwarzanie odpowiednich półproduktów, potrzebnych do produkcji wymieniaczy organicznych. Byłoby również wskazane w najkrótszym czasie rozpocząć produkcję na pół techniczną skalę, przynajmniej kilku zasadniczych typów żywic, które mogłyby być dostarczone zainteresowanym placówkom badawczym.

Przemysł niemiecki produkował wofatyty typu: P, D, C, KS, K i M. Jako surowce stosowano:

Fenol
Rezorcynę
Kwas 1, 3, 5 rezorcynowy
Kwas benzaldehydo 2, 4 dwusulfonowy
Metafenylenodwuaminę
Polietylenodwuaminę
Formalinę

oraz H_2SO_4, HCl, NaOH.

Produkcja w okresie 1941 — 1944 r. wynosiła od 1500 do 1700 ton rocznie.

Pragnąc wskazać wielostronne zastosowanie organolitów, z konieczności potraktowałem temat bardzo ogólnie. Zainteresowani znajdą bliższe dane w niżej podanym wykazie literatury:

LITERATURA:

1. B.I.O.S. Final Report Nr 621 I.T.E.M. Nr 22 (1947).
2. Zawodskaja Laboratioria. 6,660. (1947) i 5,533.
3. D. T. Englis and A. Fiess — Ind. a. Eng. Chem. 7,604. (1944).
4. I. R. Matchett, R. R. Legault
C. C. Nimmo and G. K. Notter Ind. Eng. Chem. 9,851. (1944).
5. D. S. Herr Ind. Eng. Chem. 7,631. (1945).
6. W. C. Bauman Ind. Eng Chem. 1,47. (1945).
7. G. Susman Ind. Eng. Chem. 12,1228. (1946).
8. F. K. Lindsay 3,378. (1943).
9. F. J. Mayers Ind Eng. Chem. 8,858. (1943).
10. N. Applezweig, S. E. Ronzone. 6,576. (1946).
11. Jon Exchange A Chemical Engineering Report — Chem. Eng. 7,123. (1947).

Summary:

Use of organic ion exchange resins as a non-expensive method in the production of demineralised water and their application in the following operations:

1) Taking away of unnecessary substances,
2) Separation of different chemical compounds,
3) Withdrawal of very valuable compounds from diluted solutions,
4) Anion or kation exchange in some compounds.

Dwufenyl jako surowiec przemysłowy

S. Chudzyński

Dwufenyl $C_6H_5 . C_6H_5$, stanowi pociągający temat dla fizyko - chemików z powodu dość rzadkiego zjawiska czynności optycznej, związanej z asymetrią całej cząsteczki wskutek zahamowania swobody obrotu obu pierścieni względem siebie. Poza tym odgrywa on niepoślednią rolę w teorii barwników, choć nie osiągnął równorzędnego znaczenia w praktyce przemysłowej.

Najstarszą pochodną dwufenylu jest benzydyna, odkryta przez ZININA w 1845 r. Sam dwufenyl otrzymał po raz pierwszy przypadkowo FITTIG (1862), nadając mu nazwę „fenylu"; widział w nim bowiem rodnik, analogiczny do np. etylu. Dopiero z biegiem czasu po dyskusji nad właściwym mianownictwem przyjęto termin „dwufenyl", odrzucając kontrpropozycję HOFFMANNA A. W. (1862) — nazwę „ksenen". W istocie zagadnienia definitywnie nie rozstrzygnięto i w r. 1933 projekt HOFFMANNA przypomniał HALE,[25]) podkreślając łatwość tworzenia mianownictwa pochodnych od nazwy ksenenu.

Niewielkie zainteresowanie dwufenylem wiąże się może z chwiejnością terminologiczną, podczas gdy dla pokrewnych szeregów antracenu i fenantrenu stworzono równie proste, jak racjonalne słownictwo, obejmujące je ogólnymi nazwami odpowiednio: policenów i polifenów.

Poniżej podajemy parę danych, charakterystycznych dla czołowych przedstawicieli wszystkich 3 szeregów: (tabl. 1)

Dwufenyl rozpuszcza się dobrze w benzenie, alkoholach, zwłaszcza na gorąco, zw. chlorowych.

Terfenyl rozpuszcza się dobrze w benzenie.

Quaterfenyl rozpuszcza się dobrze zwłaszcza w anilinie.

	T	K_{760}
p - terfenyl[22])	212°	383°
antracen[13]) .	218°	340°
m - terfenyl[22])	85°	363°
fenantren[13])	99°	340°
o - terfenyl	59° [2])	332°[34])
(peri - naftinden)	265° rozkład [13])	
p - quaterfenyl[22])	310 — 12°	
tetracen[13])	337°	
p - quinquifenyl[22])	388 — 9°	
pentacen[13])	rozkł. > 300°	
p - sexifenyl[22])	>400°	
heksacen[13])	?	

Twórcą współczesnej metody przemysłowej otrzymywania $C_6H_5 . C_6H_5$ jest BERTHE-

TABLICA I.

	D	T. topn.	T. wrz.	Ciepło właściwe	
				stałego	ciekłego
Benzen	0,879[54])	5,55[34])	80,2[34])	0,406[34])	0,405 ÷ 0.00093(t+20)[34])
Dwufenyl	1,165[5])	70,5[5])	254[5])	0,375[28])	0,388 ÷ 0.00057 t[38])
Naftalen	1,1517[13])	80%[13])	218%[13])	0,305[28])	0,424[34])
Antracen	1,147[34])	218%[13])	340[13])	0,278[34])	
Fenantren	1,063(100%[34])	99%[13])	340[13])	0,313[34])	

	Ciepło			Biologiczne utlenianie	"Sp sulfonowy"
	topn.	subl. [52])	parowania [34])		
Benzen	30,1[34])	—	93,89		
Dwufenyl	28,9[43])	16,4 ± 0,2	74,4 ± 0,3	b. [45])	32
Naftalen	35,8[43])	15,9 ± 0,4	74,7–75,4	łatwo	10
Antracen	38,7[34])	22,3 ± 5,3			
Fenantren	25,—[34])	20,1 ± 0,2			

LOT (1866), który wykrył dwufenyl w produktach pyrolizy benzenu w temp. rzędu 700 — 800°. W ciągu kilkudziesięcioletnich badań poznano dokładnie warunki tej reakcji, której przebieg wg. nowszych poglądów przedstawia się następująco:

$$2C_6H_6 \xrightarrow{\text{aktywacja}} C_6H_6 \,.\, C_6H_6 \longrightarrow C_6H_5 \,.\, C_6H_5 + H_2$$

w granicach 550° — 925° pod normalnym ciśnieniem.

Jest to reakcja główna, dwufenyl bowiem jest również chem. czynny i kondensuje się nadal z benzenem na p- i m - terfenyl (dwufenylo - benzen) oraz z drugą cząsteczką dwufenylu na quaterfenyl (dwufenylo - dwufenyl, benzerytren), występujący w niewielkich ilościach wraz z trójfenylem, innym zw. czteropierścieniowym, który miał powstawać na drodze wewnętrznej kondesacji 3-go izomeru terfenylu, orto-, nieobecnego jednak w produktach pyrolizy. Inne węglowodory o pierścieniach skondensowanych powstają dopiero powyżej 925° i są zapowiedzią rychłego zburzenia całej cząsteczki benzenu, co następuje w temp. niespełna 950°, przy czym wydzielają się duże ilości koksu i węglowodorów, przeważnie nienasyconych, z acetylenem na czele.[29])

Poniżej 800° węglowodory alifatyczne praktycznie nie występują, nienasyconych brak i w temp. wyższych. Wydzieleniu się węglowodorów łańcuchowych towarzyszy zawsze słabsze lub silniejsze skoksowanie, jedno z najprzykrzejszych zakłóceń toku reakcji. Ponieważ w temperaturach przekraczających 800° tworzą się poważniejsze ilości węglowodorów łańcuchowych, wzrost wydajności z temp. staje się powolniejszy, a tym samym dalsze podnoszenie tej ostatniej staje się mniej opłacalne. Większość więc nowych metod rezygnuje z przekraczania temp. 800°.

Znajomość równania reakcji (także z punktu widzenia kinetyki chemicznej) umożliwia jej kierowanie. Ponieważ w pierwszej fazie przebiega ona ze zmniejszeniem objętości, czynnikiem sprzyjającym powstawaniu dwufenylu powinno być ciśnienie, co stwierdzono doświadczalnie,[31]) choć technicznie metoda ta nie wytrzymuje kalkulacji.

Znacznie ważniejszą rolę odgrywa natomiast wiązanie wodoru. Dodając do benzenu niewielkie ilości lotnych związków organicznych tlenu, podnosimy wydajność 2 — 3-krotnie.[23]) Odwrotnie, doprowadzając dodatkowo wodór, przesuwamy równowagę w lewo, co znalazło praktyczne zastosowanie przy rozkładzie terfenylu na dwufenyl i benzen[36]), gdy produkcja jego przekroczyła pojemność rynku. Stąd ogólna tendencja do zmniejszenia wydajności cięższych wielofenyli. Najprostszym czynnikiem hamującym jest para wodna, która, nie wpływając na ogólną wydajność, przesuwa równowagę w stronę dwufenylu,[29]) a jednocześnie zmniejsza stopień skoksowania. Wspominaliśmy wyżej, że skoksowanie stanowi poważne zaburzenie, utrudnia bowiem groźbą zatkania przewodów stosowania metody ciągłej; w walce z nim obok pary wodnej używa się głównie lotnych związków siarki[50]), a także całego szeregu innych katalizatorów.[19])

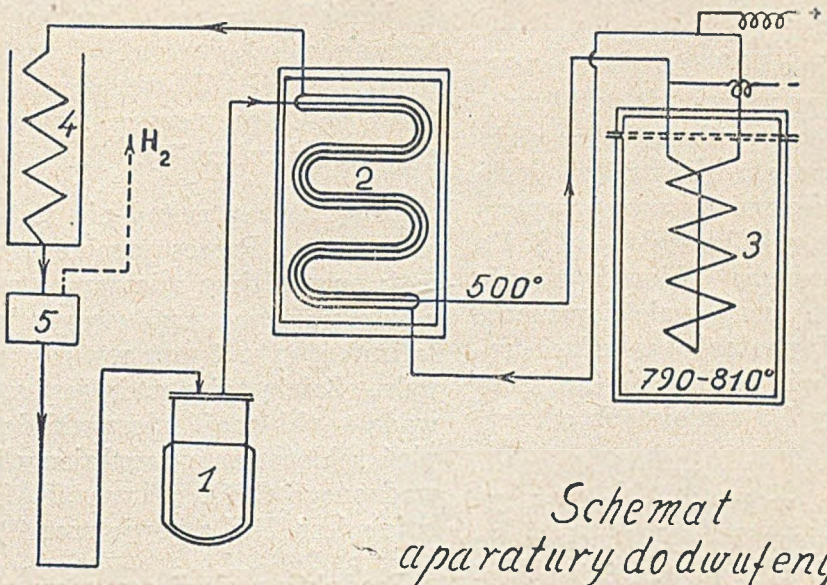
W sposób analogiczny otrzymujemy dwutolil, produkty mieszanej kondensacji benzenu z jego homologami oraz dwunaftyl. Wyższe homologi dwufenylu, jak terfenyl, powstają podczas pyrolizy mieszaniny dwufenylu z benzenem[51]).

Aparatura „I.G." w Leverkusen, służąca do otrzymywania dwufenylu, była zasadniczo prosta. Pary benzenu z parownika (1) płynęły przez wymiennik ciepła (2) do reaktora rurowego (3) o wymiarach zewnętrznych 3 x 1,5 m, ogrzewanego oporowo do ok. 800°. Produkty reakcji oddawały część ciepła w wymienniku i płynęły przez chłodnicę (4) i rozdzielacz (5), skąd odchodziły gazy, zawierające głównie wodór, w niektórych metodach ekspoatowany, z powrotem do parownika. Ponieważ stopień przemiany jednego obiegu wynosi 8 — 15% — bez stosowania czynnych domieszek —, regenerowany benzen zawracano wielokrotnie, osiągając w sumie przemianę ~ 90%-ową. Terfenyle techniczne stanowiły ~ 1/4 całej produkcji. Zdolność wytwórcza dwóch pracujących aparatów periodycznych wynosiła 45 t/mies. Trzeci — o wydajności 70 t/mies. był w budowie (1944 r.); poza tym znaleziono projekty instalacji ciągłej [11,39]).

Materiał reaktora stanowił stop Cu + 3% Mn, używany ze względów wytrzymałościo-

wych; w U.S.A. stosuje się rury węglowe lub grafitowe oraz żelazne.

Produkty reakcji po rozdestylowaniu na dwufenyl techniczny (~ 97%) — barwy cytrynowo - żółtej i techniczne terfenyle (żółte) zużywa się bądź bezpośrednio, jako ciecze do łaźni wysokotemperaturowych lub czynniki obiegowe w specjalnych maszynach parowych, bądź też służą do dalszego przerobu.



Schemat aparatury do dwufenylu I.G. Farben Leverkusen

Dwufenyl do celów grzejnych stosuje się w mieszaninie z eterem dwufenylowym $C_6H_5.O.C_6H_5$ („tlenek dwufenylu") w stosunku 1 : 3, co odpowiada eutektykowi o temp. topn. ~ 12°. (Dowtherm A). Swann Research Co. opatentowało mieszankę o składzie 60% eteru dwufenylowego, 28% dwufenylu i 12% naftalenu, krzepnącą w 5,7°. Górna granica temperatury wynosi dla Dowthermu A 400° (9,5 atm)[9]). Dowtherm C składa się głównie z terfenylu z małą zawartością dwufenylu i pracuje w granicach temp. 49 — 340°, max. 425°.

KIRK podaje, że silnik parowy z dwufenylem jako czynnikiem obiegowym, pracujący w zakresie temp. 166 — 426° i ciśnień 0,7 — 15,6 atm., z regeneracją ciepła ma sprawność 44%, w kombinacji zaś z cyklem parowym — 57%. Silniki są przy tym stosunkowo małe z powodu dość dużego ciepła wł. par dwufenylu[33]).

Chemicznie czysty dwufenyl ma zastosowanie nieco egzotyczne, służy do konserwacji pomarańczy i pokrewnych owoców. 1 kg dwufenylu starcza na 10 tys. sztuk owoców.

Przerób dwufenylu polega głównie na jego chlorowaniu. Otrzymuje się produkty, zawierające do 71,2% Cl, co odpowiada dziesięciochlorodwufenylowi, pochodne o mniejszej zawartości chloru stanowią mieszaniny izomerów o obniżonym p. topn. Jeśli chloru jest poniżej 43%, wykazują skłonność do częściowej krystalizacji, związki zawierające 43 — 56% Cl są ciekłe, 56 — 67% stanowią szkliste żywice, powyżej 67% znów są krystaliczne. Wyżej chlorowane (~45% Cl) pochodne są niepalne[3]).

Obie własności sprawiają, że związki o zawartości poniżej 43% Cl mają małe zastosowanie, silniej natomiast schlorowane produkty nadają się do różnych celów. Najważniejszą ich zaletą jest wysoka stała dielektryczna, sięgająca 5,2, stanowią więc doskonały materiał izolacyjny. Ciekłe w temp. pokojowej pięciochloro - dwufenyle (54% Cl) nadają się na oleje transformatorowe, wyłącznikowe, do kondensatorów. Wadą ich w 1-ym przypadku jest zbyt duża lepkość; zmieszane pół na pół z 1, 2, 4-trójchlorobenzenem stanowią „ascarel" (U.S.A.), olej transformatorowy o dostatecznej płynności w temp. bliskich 0° [15]). Jest on zupełnie niepalny, przy przebiciu wydziela gazy również niepalne, składające się wyłącznie z HCl. W celu związania tego ostatniego dodaje się nieco

$Sn(C_2H_5)_4$, nie psującego własności „ascarelu“[15]), względnie CaO.

Mieszanki stopnia schlorowania 1 — 7, przy tym samym składzie przeciętnym są łatwiej płynne, niż mieszaniny izomerów jednego stopnia[30]). Mniej racjonalne jest stosowanie zamiast oleju o 54% Cl Arocloru 1248 (48% Cl). Zyskujemy wprawdzie na płynności, ale tracimy nieco na własnościach elektrycznych i termicznych. Najwyższą stałą di-el. posiadają mieszaniny wyżej wspomniane ~ 5,2 podczas gdy Ascarele — 4,8. Do poważnych zalet olejów chlorodwufenylowych, mimo wyższej ceny, należy możność umieszczania transformatorów w salach roboczych, oraz możność budowania np. kondensatorów o z górą 1/3 mniejszych od normalnych.

Chlorodwufenyl o wyższej zawartości Cl, zwłaszcza stałe żywice 65 — 70%, służą do wyrobu izolacyj stałych w mieszaninie z tworzywami sztucznymi, zwłaszcza styrenowymi, a także z chlorokauczukiem, metakrylanami itp. Można wyrabiać izolacje z dodatkiem substancyj nieorg., np. azbestu. Mieszanki te są trudniej palne, a nawet zupełnie niepalne zależnie od ilości chloropochodnej i zawartości w niej Cl.

Poza tym znajduje chlorodwufenyl zastosowanie jako zmiękczacz, głównie do nitrocelulozy. Wadą jego jest ograniczona rozpuszczalność, malejąca przy tym ze wzrostem zawartości Cl i nie przekraczająca 30%, zaletą — zmniejszenie palności, podniesienie rozciągliwości, kosztem wytrzymałości mech. — mała hygroskopijność i duża stała di-el. Jest to zmiękczacz nielotny. Najlepsze rezultaty daje produkt, zawierający 48 — 54% Cl nadający się do uszlachetniania włókien tak naturalnych, jak i sztucznych.

Produkcja chlorodwufenyli jest również prosta. Pierwsza metoda polega na chlorowaniu stopionego lub rozpuszczonego dwufenylu wobec katalizatorów, głównie Fe. Pracę w rozpuszczalnikach stosuje się, gdy pragniemy otrzymać najwyżej dwuchloropochodną; regulując temperaturę, możemy otrzymać izomery orto lub para (w temp. niższych[8]).

Produkcja związków o zawartości ponad 30% Cl wymaga temperatury przekraczającej 100°. Proces przebiega dość łatwo do momentu wprowadzenia mniej więcej 5-go chloru, poczem staje się coraz trudniejszy i ulega zahamowaniu po wprowadzeniu 7 — 8 atomów Cl. Dalsze chlorowanie wymaga specjalnego postępowania; substratem procesu jest wówczas dwunitro - dwufenyl, chlorowany normalnie do 8-go stopnia a następnie w temp. podwyższonej 200° wymieniający grupy nitrowe na Cl, przy czym otrzymujemy dziesięciochloro-dwufenyl[32]).

Drugi szereg metod nie jest zbyt szeroko stosowany. Proces przebiega w fazie gazowej; prowadzimy mieszaninę par dwufenylu z chlorem przez rurę, ewentualnie wobec katalizatorów, w temp. wyższej od K_p dwufenylu. Zaletą tej metody jest szybkość pracy, wadą — skłonność mieszanki do zapłonu. Stopień schlorowania regulujemy ilością doprowadzonego Cl[35]). Firma „RASCHIG“ chloruje miesz. HCl z powietrzem[42]).

Produkty reakcji oczyszcza się przez przemycie HCl rozc. w celu usunięcia śladów Fe, następnie roztworem NaOH lub tzw. „tonem“, a wreszcie przez destylację, w razie potrzeby dwukrotną. Dziesięciochloro - dwufenyl po przemyciu HCl poddaje się krystalizacji.

Chlorodwufenyle rozpuszczają się dobrze w eterze, benzenie, alkoholach. W roztworach eterowych poddaje się je przerobowi fabrycznemu. Gorszy sposób przedstawia operowanie produktem upłynnionym przez ogrzanie. W obu wypadkach jest chlorodwufenyl niebezpieczny dla organizmu przez kontakt, powodując zapalenie skóry, a w specjalnie ciężkich przypadkach śmiertelne schorzenia wątroby. Praktyka wykazała, że praca z roztworami jest znacznie mniej groźna, niż z ogrzanym surowcem. Zabezpieczenie polega w 1-ym rzędzie na uniemożliwieniu bezpośredniego zetknięcia ze skórą[53]).

Chlorodwufenyl, względnie jego mieszaniny, noszą w Ameryce nazwy: Inerteen, Pyranol, Aroclor lub Ascarel, w Z.S.R.R. — Sowol lub Sowtol, w Niemczech — Clopheny różnych typów.

Terfenyle również poddaje się chlorowaniu, otrzymując materiały izolacyjne o stałej di-el większej niż chlorodwufenylu, nadające się poza tym do wyrobu farb i lakierów kwasoodpornych, światłotrwałych itp.

Własności fizyczne chloro-dwufenyli (wg. ANDRIANOWA)

Stopień schlorowania	%	T_t	K 20-min	Wygląd zewnętrzny	Lepkość 100°
1	18,82		160 — 70°		2cP
2	31,82		175 — 193°	krystaliczny	
3	41,77		195 — 205°	olej częściowo krystaliczny	
4	48,6		220 — 245°	gęsty olej	
5	54,34		242 — 260°	„ „	
6	58,96				
7	62,82	25°		żywica	86cP
8	66,02	45°		„	
9	68,76			kryst.	
10	71,2			„	

Drugą grupę pochodnych stanowią hydroksy - fenyle. Zastosowanie ich jest dość szerokie, choć ilościowo w poszczególnych grupach raczej niewielkie, przede wszystkim w charakterze środków odkażających, konserwujących — jak w ogóle fenole, zmiękczaczy; częściowo zaś stanowią półprodukt do dalszej przeróbki. Jako środki bakteriobójcze szczególną siłą odznaczają się o-hydroksydwufenyle, np. difen — jego sól sodowa ma przewyższać fenol o 21%[44]). Stosują je do konserwacji klejów, żelatyn techn., drewna, do wyrobu mydeł antyseptycznych, a nawet jako składniki środków konserwujących owoce, są bowiem mniej szkodliwe dla ludzi niż fenol.

Dwufenole, dwuhydroksy-dwufenyle, oraz ich aminopochodne znajdują zastosowanie jako stabilizatory w przemyśle kauczukowym[30]), tłuszczowym (dodatek 0,001 — 0,1%) celulozowym i do wyrobu sykatywów ołowianych.

Próbowano także użycia ich do wyrobu żywic fenolo-aldehydowych. TROICKI zwrócił uwagę na fakt raczej przeciwny: możność otrzymania o- i p-hydroksy-dwufenyli z rezolu, jeśli poddać go ogrzewaniu do ~140° pod ciśnieniem 100 — 200 mm Hg[46]); zdaniem jego pozostawienie hydroksydwufenylu w żywicy obciąża niepotrzebnie gotowy produkt, wyodrębnienie zaś dostarcza cennego środka konserwującego dla drewna. Ten sam uczony wskazał na nieracjonalną gospodarkę smołami, powstającymi przy otrzymywaniu fenoli metodą sulfonowania benzenu. Znalazł on, że przerabiając całkowicie smoły, otrzymuje się fenol z wydajnością 50%, hydroksy- i dwuhydroksy-dwufenyl — 25—30% oraz nieco innych związków[47]). GRIGORIEW znalazł też te związki we frakcjach smoły pogazowej 278—300° i podał metodę ich wyodrębnienia[24]).

Hydroksy-dwufenyle są też produktami ubocznymi przy wyrobie fenolu z chlorobenzenu. Innym cennym produktem ubocznym w tej metodzie jest eter dwufenylowy — nieodzowny składnik Dowthermu A[25]).

Obok wykorzystania hydroksy - dwufenyli z produktów ubocznych innych reakcyj, opracowano w U.S.A. metody otrzymywania ich z chloro-dwufenyli, identyczne w zasadzie z metodami przerobu chlorobenzenów na fenole.

Do sposobów ciekawszych należy opatentowana przez SWANN RESEARCH CO. metoda ciągłej hydrolizy w fazie gazowej. Pary chloro-dwufenylu i H_2O prowadzi się przez rurę z katalizatorem Cu na SiO_2, utrzymywaną w temp. 526 — 600°. Produkty stanowią mono- i dwu-hydroksy-dwufenyl[7]).

Nitrodwufenyle stanowią cenny półprodukt dla przemysłu farmaceutycznego i barwni-

ków. Jedno- i dwu-nitropochodne powstają łatwo; chcąc otrzymać związki, zawierające jedną grupę nitrową, pracujemy w roztworach wodnych lub kwasu octowego, w temperaturach bliskich 0°. Stosując mieszankę nitrującą z H_2SO_4 w temp. ~ 100°, dostaniemy czteronitro-dwufenyl. Znamy też pochodne o większej ilości grup NO_2 (6—8), nie posiadają one jednak znaczenia technicznego.

Aminy otrzymujemy, redukując nitrodwufenyle żelazem w HCl lub mieszaniną żelaza i jego soli w H_2SO_4, względnie kwasem octowym. Jeśli chcemy zredukować jedną tylko z grup nitrowych, gotujemy z roztworami NaHS[16]).

Redukując 4,4'-dwunitro-dwufenyl żelazem w HCl, otrzymujemy najważniejszą aminę - benzydynę, która co do ceny może w krajach, produkujących dwufenyl na wielką skalę z powodzeniem konkurować z benzydyną, otrzymywaną z nitrobenzenu. Ilość przejść jest wówczas mniejsza i surowce do nich używane — tańsze[37]). W podobny sposób otrzymać możemy inne aminy, stosowane w przemyśle barwników.

Są też one surowcami do syntezy innych związków; np. z o-aminodwufenylu otrzymujemy karbazol, z wielo-amin, w których jedna grupa NH_2 znajduje się w pozycji orto aminokarbazole[37]).

Barwniki, oparte na rdzeniu dwufenylowym, przedstawiają dość liczną, zróżnicowaną grupę. PALMER i LLOYD[40]), przepuszczając pary dwufenylu nad stopioną siarką, otrzymali w r. 1930 barwniki siarkowe, przede wszystkim zielone.

Barwniki dwuazowe posiadają głównie odcienie czerwone, względnie żółte.

Kondensacja aldehydu dwufenylowego (ksenoesowego) z dwualkilo- względnie arylo-aniliną, dała kilka barwników — zielenie dwufenylowe A—D o czysto zielonym — trawiastym odcieniu, w odróżnieniu od zawierającej ton błękitny zieleni malachitowej[17]).

HODGSON i HOLT otrzymali w r. 1937 szereg substancyj barwnych dość skomplikowanej budowy, wśród których kilka reagujących z kwasem SCHAFFERA, H. i J. na barwniki[27]).

Cały szereg pochodnych dwufenylu wykazuje działanie fizjologiczne na organizmy. Wspomnieliśmy wyżej o własnościach antyseptycznych hydroksydwufenylu. W jeszcze silniejszym stopniu działają chlorowco- i alkilo-hydroksy-dwufenyle a także chlorowco-alkilo-dwufenyle. Te ostatnie stosuje się przede wszystkim jako środki owadobójcze.

Poważny dział stanowią środki znieczulające o dość różnorodnej budowie. SQUIBB opatentował cały szereg preparatów, opartych na kwasach alkoksy-dwufenylo-karbonowych, mających własności anestetyczne same przez się lub po wprowadzeniu grupy nitrowej, wzgl. aminowej[14]).

CHIERICI[12]) (1938) stwierdził, że dwuamino-dwufenyle posiadają własności miejscowo znieczulające tym silniejsze, im bliżej wiązania między pierścieniami leżą grupy NH_2; o.o -dwuamino-dwufenyle wykazują działanie anestetyczne, odpowiadające 1/4 działania chlorowodorku kokainy. Wg. CHIERICI'ego dwufenyl nie wykazuje żadnych własności znieczulających, GAVAUDAN[21]) jednak (1942) w obszernej pracy nad patologią pewnych stadiów rozwojowych komórki, badając wpływ pewnych związków chemicznych na żywe organizmy, stwierdził na żabach słaby efekt narkotyczny dwufenylu, mniej więcej 5-krotnie słabszy od działania naftalenu w identycznych warunkach. CHIERICI określił rdzeń dwufenylowy, jako grupę anestiforową (analogicznie do tropiny), grupę zaś aminową jako aukso - anestetyczną.

Wielu badaczy zwróciło uwagę na działanie hydroksy-dwufenyli w sferze płciowej. DODDS[18]) stwierdził na podstawie wieloletnich badań, że obok występujących w naturze pochodnych fenantrenu, czynność oesterogeniczną wykazuje szereg związków innej budowy, między innymi pochodne hydroksydwufenyli, przy czym wiele z nich działa silniej, niż hormon naturalny.

Przegląd powyższy usiłuje dać wyobrażenie o poziomie rozwoju tej gałęzi zagranicą. U.S.A. znajduje się w pełni okresu eksploatacyjnego. Literatura rosyjska świadczy również o bardzo poważnym rozpracowaniu zagadnienia, tak pod względem teoretycznym, jak i praktycznym. Na czołowym miejscu znajduje się nazwisko ANDIANOWA.

Jeśli chodzi o dane liczbowe, to z raportów sprzymierzonych dowiadujemy się, że miesięczna produkcja dwufenylu wynosiła 45 t., 10 t. na jednej aparaturze, 35 t. — na drugiej; całość jej niemal była przerabiana na chloro-

dwufenyl — 75 t/mies. Instalacja była wprawdzie obliczona na podwójną wytwórczość, ale rozbudowa aparatury dla wyrobu dwufenylu pozostała w tyle.

Sprawozdanie finansowe, podaje jedynie ceny terfenylu: 0,40 RM/kg i chloroterfenylu: 0,82 RM/kg. Stosunek ten w pierwszym przybliżeniu można uważać za miarodajny dla ceny chlorodwufenylu w porównaniu z surowcem.

Opisana aparatura zakładów I. G. w Leverkusen przerabiała jednorazowo 3000 kg benzenu, produkując 25000 kg/mies. dwufenylu. Stopień przemiany benzenu wynosił 93%, przy czym 1/4 t. j. 23%, stanowiły terfenyle. Wydajność więc dwufenylu wynosiła 70%, stopień zaś przemiany w jednym obiegu 8 — 15%. Przyjęliśmy średnią — 10%. Reaktor ogrzewano przy pomocy prądu 6 V, 1500 amp.

Probując zrekonstruować na podstawie tych danych dostępną część kosztów produkcji dwufenylu, dotyczącą surowca i zużycia energii, otrzymamy, zakładając dla uproszczenia, że terfenyl stanowi bezwartościowy odpadek, następujące wartości w zł. na 1 kg dwufenylu:

1) Koszta benzenu $\frac{50}{0.7}$ 71,50 zł/kg

2) Koszt ogrzewania reaktora:

$$\frac{6\text{V} \cdot 1500\ \text{amp} \cdot 8\text{g.}\ 7\ \text{zł/kWh}}{3000 \cdot 0{,}7 \cdot 1000} = 0{,}034\ \text{kWh/kg.}\ 7\ \text{zł/kWh} = \text{zł/kg}\ 0{,}25$$

3) Koszt odparowania benzenu : (straty cieplne 20%)

$$\frac{120{,}5\ \text{kcal/kg} \cdot 10\ \text{kg} \cdot 4{,}184\ \frac{\text{KWat}}{\text{Kcal}} \cdot 7\ \text{zł/kWh}}{3600\ \text{sek} \cdot 0{,}8} = 1.75\ \text{kWh/kg} \cdot 7\ \text{zł/kWh} = \text{zł/kg}\ 12{,}25$$

4) Koszt destylacji dwufenylu (straty cieplne, uwzględniając nie oddestylowany terfenyl: 30%)

$$\frac{180\ \text{Kcal} \cdot 4{,}189\ \text{kWat/Kkal} \cdot 7\ \text{zł/kWh}}{3600\ \text{sek} \cdot 0{,}7} = 0{,}3\ \text{kWh} \cdot 7\ \text{zł/kWh}$$ 2,10 zł/kg

86,10 zł/kg

Obsługa aparatu niewielka, koszt natomiast instalacji dość duży, uwarunkowany w szczegółach materiałem reaktora i sposobem ogrzewania. Jeśli stosowano ogrzewanie oporowe— reaktor był miedziany, z domieszką manganu (Leverkusen) lub grafitowy (U.S.A.). W wypadku ogrzewania spalinami, posługiwano się reaktorami żelaznymi w kąpieli ołowianej [20]) lub solnej: w podgrzewaczu (600°) : 28% NaCl + 72% $CaCl_2$, w łaźni otaczającej reaktor pół na pół: Na_2CO_3 + KCl [48]).

Posiadamy w kraju wszystkie surowce, niezbędne do rozwoju produkcji dwufenylu i jego pochodnych: benzen, będący dziś artykułem eksportowym i chlor, którego wytwórczość zaczyna przerastać zapotrzebowanie. Kwas azotowy, środki redukujące, alkilujące, stanowią stosunkowo wąską grupę, w związku zaś z ogólną tendencją rozwojową ich produkcji, nie powinniśmy obawiać się głodu surowcowego.

Pewne wreszcie znaczenie może mieć też wodór techniczny, otrzymywany podczas pyrolizy benzenu, a przede wszystkim HCl z chlorowania dwufenylu, nadający się do przerobu na kwas solny wysokiej czystości i mocy.

LITERATURA

1) A.E.G. (D.R.P. 626 907)
2) Allen — Pingell. J. Am. Chem. Soc. *64*, 1365 (1942)
3) Andrianow — Trudy Wsiesojuzn. elektr. Ind. *1938*, maj 1069
4) Andrianow — „Promyszlennost Org. Chim." *1936*
5) Beilstein H. V. 576
6) Berthelot — Liebigs Annalen *142*, 251 (1867)
7) Booth — Swann Research Corp. U.S.P. 1.925.367
8) Britton i Stoesser, Dow Chem. Co. U.S.P. 1.835.754
9) Brownlie „Steam Ing." *9*, 134
10) Calcott — „Du Pont de Nemours" U.S.P. 1.830.749
11) C I O S XXIV — 14
12) Chierici — Farm. Ital. *6*, 7
13) Clar — „Aromatische Kohlenwasserstoffe — Polycyclische Systeme" 1941
14) Christiansen — „Squibb and Sons, U.S.P. 1.969.354,5,6,7
15) Clark — „Chem. Eng. News", *1947*, 13/X, 2976
16) Coffey — Palmer Imp. Chem. Industries E. P. *373*, 664.
17) Dithey — Journ. Pract. Chemic. *134*, 188
18) Dodds „Lancet" *235*, 357 (1938)
19) Federal Phosphorus Co. — F. P. 715017
20) Federal Phosphorus Co. Szwajc. P. 140.707
21) Gavaudan Bul. museum hist. nat. *1*, 13
22) Gillan i Hey. J. Chem. Soc. *1939*, 1170
23) Gonever i Huff — Monsanto Chem. Co. U.S.P. 2.143.509
24) Grigoriew i inni — Koks i Chimia *9*, Nr. 10/11 str. 54
25) Hale — J. Am. Chem. Soc. *54*, 1458
26) Hale i Britton — Ind. Eng. Chem. *20*, 114
27) Hadgson i Holt — J. Chem. Soc. *1937*
28) Huffmann — J. Am. Chem. Soc. *52*, 1547
29) Hurd C. D. „The Pyrolysis of carbon compounds", rozdz. IV.
30) I. G. — Brit. P. 350.563
31) Imperial Chem. Ind. Brit. P. 363.340
32) Jenkins — Monsanto Chem. Co. U.S.P. 2.354.813
33) Kirk „Steam Eng." *4*, 53

34) Landolt — Bornstein
35) Mc Cullogh „Swann Research Inc., U.S.P. 2.019.015
36) Miles — Monsanto Chem. Co. U.S.P. 2.344.258
37) Morgan i Walls — J. Soc. Chem. Ind. *50*, Transact. 94 (1931)
38) Newton — Ind. Eng. Chem. *23*, 35
39) Office of the Publ. Board C I O S. XXIV-19
40) Palmer i Lloyd — J. Am. Chem. Soc. *52*, 3388
41) Pipik — Azerbejdżanskoje Nieftianoje Choziajstwo *16*, Nr. 12,60
42) Raschig — D.R.P. 580.514
43) Spaght — J. phys. Chem. *36*, 882
44) Stadlinger — Kunstdünger und Leim, *29*, 68
45) Tausson — Nieftianoje Choziajstwo, *14*, 220
46) Troickij — Promyszlennost Org. Chim. *6*, 145
47) Troickij — Promyszlennost Org. Chim. *6*, 301
48) Warren i Durgin — „Swann Res. Corp. U.S.P. 1.891.514
49) Wibaut — Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, *53*, 584
50) Wiliams — Dow Chem. Co. U.S.P. 1.978.069
51) Wiliams — Dow Chem. Co. U.S.P. 1.976.468
52) Wolf i Weghofer — Z. Phys. Chem. *B. 39*, 194
53) Greenburg — Industr. Bull, *22*, 404 (1944)

Summary:

The author describes the methods of production of diphenyl and chlorinated diphenyls, their properties and application. A general review of other diphenyl derivatives of technical importance is added.

DZIAŁ DYSKUSYJNY

Jak prowadzić narady wytwórcze w fabryce

Inż. Józef Kosowski

Artykuł niniejszy jest próbą należytego zrozumienia intencji narad, mającą na celu pobudzenie zainteresowania tym zagadnieniem i wymianę poglądów.

Zaznajamiając się z obecną praktyką N. T., a szczególniej N. W. dochodzimy do szeregu krytycznych wniosków, których naświetlenie pozwoli poprawić styl tej praktyki. Już na samym wstępie, jeżeli chodzi o postawę wobec N. W., spotykamy się z wyrazem zdziwienia, a nawet bezradności, poczym następuje faza improwizowania narady. Oznacza to, że zadanie nie zostało zrozumiane, jak należy. I nic dziwnego, skoro uwzględnimy fakt, że narady wytwórcze są w życiu przemysłowym zjawiskiem nowym, odpowiadającym politycznemu ustrojowi demokracji ludowej. Nowość instytucji narad wytwórczych nie może jednak odstręczać od niej, ale wręcz przeciwnie jako czynnik modernizacji, jako instrument podniesienia produkcji, zwiększenia jej rentowności, rozwinięcia kultury przemysłowej, powinny N. W. stać się przedmiotem żywego zainteresowania ludzi przemysłu. N. W. należy wyraźnie odróżnić od narad technicznych. Jeżeli chodzi o te ostatnie, nie są one niczym nowym dla inżynierów i administracyjnych czynników. Oczywiście i tu mamy nowe formy i nowe podejście do wielu spraw.

Różnice między Naradami T. a N. W. zilustrujemy na materiale sprawozdawczym, na którym opieramy nasze rozważania. W sprawozdaniu z jednej fabryki znajdujemy, że na N. W. poruszono następujące sprawy:

1) wydajność workowania,
2) złe ważenie worków z produktem,
3) zagadnienie dyscypliny pracy,
4) za duże zużycie miału węglowego w kotłowni,
5) za duży procent zniszczenia worków,
6) remont suszarni,
7) redukcja zużycia prądu,
8) wezwanie innego zakładu do współzawodnictwa,
9) organizacja wypłat,
10) pomieszczenie dla rowerów,
11) odwietrzanie hali, w której wywiązują się w reakcji szkodliwe gazy,
12) remont kolejki wiszącej,
13) brak wyposażenia w narzędzia warsztatu mechanicznego,
14) brak sprzętu ochrony osobistej,
15) niedokładności księgowania.

W wykazie tym dostrzegamy już na pierwszy rzut oka brak hierarchii i objęcie spraw, których omawianie winno się odbywać na innym terenie. Dowodzi to, że narady nie były zorganizowane programowo, że przebieg narad jest spontaniczny, a nie kierowany. Dlaczego bowiem narada zaczyna się od wydajności wysyłki, a nie od wydajności produkcji. Chaotyczność narady uwidoczniona jest też w tym, że już przy omawianiu wydajności workowania i sprawnego ważenia worków należało omówić też sprawę niszczenia worków, a nie poruszać ją o trzy punkty dalej, przeplatając innymi sprawami. Organizacja wypłat, jak wogóle sprawy organizacji, nie nadaje

się na forum N. W. i może być załatwiona w dyrekcji zakładu. Sprawa pomieszczenia dla rowerów, nie jest również wytwórczą, ale raczej techniczną i nadaje się do N. T. tak samo, jak sprawa odwietrzania hali. Jeżeli sprawy techniczne na szerszą skalę są poruszane przez robotników na N. W., świadczy to o tym, że dyrekcja i personel techniczny tracą te sprawy z oczu i dopiero, kiedy stają się one zbyt dotkliwe i widoczne dla przeciętnego robotnika, zostają przy sposobności N.W. wydobyte na jaw. Do tej samej kategorii spraw technicznych, przeoczonych przez techniczny personel, należą braki sprzętu ochrony osobistej. Ten temat nie powinien się wogóle znajdować na tapecie N. W., natomiast sprawy bezpieczeństwa pracy muszą być dokładnie i często omawiane na N. W. Każdy poważniejszy nieszczęśliwy wypadek powinien być szeroko i sugestywnie omówiony, aby za tę wysoką cenę uzyskać naukę zapobiegawczą na przyszłość. Remont kolejki i braki wyposażenia są tematami N. T. Co innego, jeżeli fabryka w całości jest w odbudowie, wtedy N. W. jako główny temat mają nie wytwórczość a odbudowę, remonty i montaż. Ale nie techniczną stronę stronę tego zagadnienia należy omawiać na N. W., a sprawne wykonanie zadań technicznie już opracowanych. Nie znaczy to jednak, że zamykamy robotnikom w ten sposób drogę do spraw technicznych. Jeżeli bowiem na N. W. robotnik wystąpi ze sprawą techniczną, można go z miejsca poprosić na najbliższą N. T. Robotnicy mają zresztą jeszcze jeden instrument, zapomocą którego mogą zabierać głos w sprawach technicznych; jest nim skrzynka pomysłów, pozatym, mogą oni zawsze bezpośrednio zwrócić się do techników i inżynierów ze swoimi uwagami i spostrzeżeniami. Zasadniczo więc nawet dobrze będzie, jeżeli spostrzeżenia techniczne robotników zostaną poruszone na N. W., przyczynić się to może do zainteresowania ogółu robotników tymi sprawami, ale omawianie wyczerpujące spraw technicznych należy przekładać na N. T.

Natomiast właściwym terenem dla mniejszych zagadnień technicznych w ramach wymiany doświadczeń są N. W. Drobne techniczne osiągnięcia indywidualne robotników w zakresie ich pracy są niekiedy bardzo cenne, zwykle są one wynikiem długich prób i rutyny i przekazywanie ich szerszemu ogółowi robotników mnoży ich racjonalizatorski efekt. Dlatego na N. W. należy wydobywać te osobiste metody pracy i pokonywania trudności i dzielić się nimi. Jest to temat wiecznie żywy i bardzo interesujący robotników. Każda czynność może być lepiej lub gorzej wykonana i tak np. zwykłe wyrzucenie bloku karbidowego z panwi do łamacza może być krócej lub dłużej wykonane, zależnie od ustawienia się robotnika i operacji mniej czy więcej zręcznych dźwignią, tak samo np. utworzenie kanału dla elektrody w piecu, rozbicie bloku azotniakowego, i szereg innych.

Są zatym zagadnienia, które, jak bezpieczeństwo pracy lub remonty, mogą być poruszone na obu rodzajach narad, ale dwoma różnymi sposobami. Na N. T. interesować nas będzie organizacja i techniczna strona remontów, na N. W. sprawne wykonanie. Tematami wybitnie i głównie nadającymi się na N. W. są: wydajność pracy, dyscyplina pracy, wykonanie planu, akcja oszczędnościowa, współzawodnictwo pracy, bezpieczeństwo pracy, porządek i czystość itp. W żadnym wypadku nie może N. W. być terenem sporów o poziom wynagrodzenia, o grupy zarobkowe płace i premie. Również normy pracy nie mogą być rozpatrywane na N. W. jako zagadnienie, ale jako zadanie. W naszym przykładowym wykazie dostrzegamy jeszcze dwie pozycje, które błędnie zawędrowały do N. W. i tak poz. 9 i 15, organizacja wypłat i niedokładności księgowania. Te sprawy nie są też tematem N. T., to są sprawy, które kończyć się powinny w zasięgu dyrekcji zakładu. Na N. W. można jedynie podać do wiadomości robotnikom obmyśloną i ustaloną organizację wypłat, ale nie omawiać jej jako zagadnienia. Nie znaczy to jednak znowu, by nie dopuszczać do krytycznych uwag robotników na takie tematy. Krytyczne uwagi robotników powinny być poważnie uwzględnione poza N. W. i dokładnie rozpatrzone.

Podejście do akcji oszczędnościowej, jak widać, jest tu nieprogramowe, a robi wrażenie akcji od wypadku do wypadku. Przy omówieniu planowej akcji oszczędnościowej powinien być rozwinięty cały wachlarz możliwości zaoszczędzenia surowców, materiałów pomocniczych, energii, czasu i aparatury. Przecież konserwacja urządzeń i smarowanie są również akcją oszczędnościową, a robotnik, znający na wylot organizm apara-

tury, prędzej niż inżynier może dostrzec braki konserwacji, i od niego też zależy gospodarka smarami. A proces wytwórczy? Szereg parametrów jest w ręku robotnika i wysiłki, usprawniające operacje tymi parametrami, dają oszczędność surowców głównych, pary, prądu. Akcja oszczędnościowa musi być pełnym tematem narad wytwórczych.

Jeżeli tak selekcjonujemy tu tematy, to jedynie ze względu na organizację pracy i najlepsze, najbardziej rentowne wykorzystanie N. W. Czas, który robotnicy poświęcają na N. W. jest drogi, a robotnicy umieją cenić swój czas. Nie można od nich wymagać, by poświęcali go dla chaotycznego, rozwlekłego omawiania spraw, albo dla spraw nie na właściwym miejscu poruszanych. Im bardziej rzeczowe i bezpośrednio w zakres zainteresowań robotnika wchodzące sprawy będziemy w sposób zwięzły omawiać, tym chętniej robotnik weźmie w naradach udział. W szeregu zakładów stosunek do N. W. jest czysto formalny. Robi się te narady, jedynie w tym celu, by móc jakieś sprawozdanie przesłać do instytucji nadrzędnych. Napotykamy się tu na znany konserwatyzm i niechęć wobec modernizacji, mimo, że korzyść jej jest całkiem widoczna. Ten moment psychologicznej bezwładności powinien być przezwyciężony.

W przykładowym wykazie brak zasadniczych momentów a mianowicie brak omówienia planu okresu minionego i wykonania tego planu, jakoteż planu na najbliższy okres i warunków jego wykonania. Jest to kardynalny błąd. Z wykonaniem planu związane są zarobki, a pozatym od wykonania planu zależy poziom spożycia w kraju. W tej sprawie pracownik każdy musi być głównie zainteresowany i nie może ona w żadnym wypadku na żadnej N. W. być pominięta, z nią wiążą się wszystkie inne zagadnienia fabryczne. Przy omawianiu planu rocznego i jego wykonania dajemy obraz osiągnięć, które mogą robotnikom dać moralną satysfakcję. Ale dopiero miesięczne plany mają znaczenie praktyczne i na omawianie tych planów i ich wykonania należy głównie kłaść nacisk.

Z praktyki poprzedniego miesiąca uczymy się, jak uniknąć pewnych błędów w następnym miesiącu. Omawiając plan przyszłego miesiąca, już zawczasu musimy przygotować się na jego wykonanie i nastawić zbiorową wolę zakładu.

W bezpośredniej styczności z zagadnieniem ilościowego wykonania planu stoi problem jakości produkcji. Bardzo często, goniąc za wysokimi liczbami ilościowymi, zaniedbuje się jakość i asortyment. Nie można dopuszczać zaniedbania lub nawet braku postępu w sprawie jakości, dlatego temat ten musi być stałym momentem N. W. Również i asortyment nie może być zniegliżowany; nadwyżki produkcji jednego rodzaju nie skompensują niedociągnięć w produkcji innej. Omówienie tego tematu, przeciwstawi się tendencji do „wybierania rodzynek", tj. preferowania produkcji łatwiejszych, czy bardziej intratnych.

Brak omówienia awarii jest dotychczas czymś zupełnie normalnym na N. W. Czym podyktowana jest ta dyskrecja? Przecież awarie to najgroźniejszy moment w fabryce. Może on zerwać plan, może pociągnąć wypadki w ludziach. Trzeba każdą awarię, podobnie jak nieszczęśliwe wypadki omawiać szczegółowo i wnikliwie. W dużym stopniu są one spowodowane brakami technicznymi, jak wysoki procent zużycia urządzeń, niewłaściwe namiastki materiałów pomocniczych, ale w dużym też stopniu przyczyny awarii leżą w dziedzinie psychologicznej tj. w lenistwie, niedopatrzeniu, zaniedbaniu, fanfaronadzie, braku ostrożności, odpowiedzialności, albo w niewiedzy. Tym przyczynom można przeciwstawić na N. W. należytą postawę przez ujawnienie ich i pouczenie załogi. Do Narad Technicznych natomiast będą należeć sprawy wzmożenia kontroli i zorganizowania antyawaryjnego pogotowia.

Jeżeli chodzi o tematy N. T., to powinny tu być omawiane wszystkie trudności i braki techniczne i organizacyjne, usprawnienia, roboty inwestycyjne, remonty i renowacje, wady konstrukcyjne, zharmonizowanie przekrojów produkcyjnych, sprawa automatyzacji i mechanizacji procesów i czynności, ustalenia terminarza zadań, organizacji akcji oszczędnościowych, bezpieczeństwa i higieny pracy.

Ukoronowaniem każdej akcji jest należyte udokumentowanie, dlatego nie można pominąć samej sprawozdawczości N. W. i T. Protokółowania narad nie należy powierzać nie obeznanym z problematyką przemysłową stenotypistkom, ale raczej jakieś „sile technicznej". W przeciwnym razie nawet najlepiej

przeprowadzone narady odbijają się w sprawozdaniu, jak w krzywym zwierciadle, w sposób zniekształcony. Szereg momentów najważniejszych choćby właśnie z racji ich treści fachowej zostanie przez niefachowców pominięty, natomiast rzeczy błahe, jako bardziej dostępne, będą ujęte w sposób zbyteczne szczegółowy. W rezultacie protokół, który jest podstawą dla sprawozdania, jako też dla realizacji wniosków i postulatów, nie spełni swego zadania i pomniejszy przez to wartość zbiorowego wysiłku, jakim jest N. W. i N. T.

W reasumpcji, pragniemy przedstawić program N. W. który by się zbliżał do ideału programu takiej narady:

1) plan produkcyjny ubiegłego miesiąca i jego wykonanie,
2) plan na przyszły miesiąc, przewidywane trudności i możliwości przekroczenia planu,
3) jakość produktów (poprawa),
4) zadania remontowe i inwestycyjne,
5) wydajność pracy i dyscyplina pracy,
6) nowe pomysły i wynalazki — wymiana doświadczeń,
7) akcja oszczędnościowa ubiegłego okresu i program na okres bieżący,
8) nieszczęśliwe wypadki i awarie,
9) współzawodnictwo pracy.

Samo przygotowanie narady wytwórczej wymaga: opracowania programu, zorganizowania uczestnictwa, przygotowania pomieszczenia (kulturalne warunki, wykresy i plakaty, ilustrujące osiągnięcia, względnie pouczające), krótkie omówienie z zaawansowanymi robotnikami momentów inicjujących dyskusję. Przebieg narady winien odpowiadać wymaganiom kultury zebrań i ustalonemu porządkowi narady. Momenty te trzeba podkreślić. Nie można dopuszczać do dyskusji grup, do samowolnego zabierania głosu. Należy zwrócić uwagę na konieczność unikania dygresji i streszczania wywodów. Nie należy zbytnio przeciągać zebrania. Wnioski powinny być sprecyzowane w formie jasnej, zwartej i podane do wiadomości całej załogi, jako efekt zebrania.

Zdajemy sobie sprawę z tego, że nie mamy przed sobą gotowych wzorów uniwersalnych N. W., że formy tych narad musimy w naszej praktyce wypracować. Szereg zakładów dopomina się o bliższe instrukcje. Dlatego też omówienie tego tematu na łamach prasy fachowej uważamy za wskazane.

Summary:

A suggestion is given how to conduct in shortest time possible staff meetings concerning production of the factory in question so as get maximum advantages for listeners.

Przemysł Chemiczny a chemia w szkolnictwie średnim

mgr. Wacław Kozielski

Czego uczą i jak uczą na lekcjach chemii, jest to sprawa pierwszorzędnej wagi — również dla przemysłu chemicznego. Przez szkolnictwo średnie przechodzą zastępy przyszłych chemików - zawodowców, — tam się ujawniają talenty chemiczne i zamiłowania, — tam również większość młodzieży otrzymuje pierwsze — i ostatnie — chemiczne zaopatrzenie, decydujące o chemicznym poziomie pozachemicznego ogółu. Tego ogółu, dla którego przemysł chemiczny pracuje, przez który jest ceniony lub krytykowany. Przodujące w chemii narody jak np. Ameryka, która czterokrotnie zwiększyła produkcję chemiczną w ostatnim dziesięcioleciu lub Związek Radziecki, gdzie ilość publikacji naukowych zwiększyła się w ciągu dwudziestolecia dwustukrotnie (!), mają również rozbudowane i racjonalnie postawione średnie szkolnictwo chemiczne.

Wszyscy są zgodni *), że stan obecny nauczania chemii na poziomie średnim jest rozpaczliwy. Młodzież ze szkół ogólnych albo

*) Asumpt do niniejszego artykułu dały mi wywody dr. Jabłczyńskiej-Jędrzejewskiej w Nr 1 — 2 „Przem. Chem.", nazwane: „Nowe zagadnienia (powinno być raczej: „stare błędy") w nauczaniu chemii" — wywody jakby marginesowe i nieśmiałe. „Nie winię nikogo", pisze autorka. Tymczasem władze szkolne niewątpliwie byłyby zadowolone, gdyby rzeczowa ocena nauczania chemii nastąpiła również ze strony przemysłu. „Prawdziwa cnota krytyki się nie boi", mówi przysłowie. — Merytoryczne wywody dr. Jędrzejewskiej nie wydają mi się udane jak np. rozbijanie chemii ogólnej w szkole średniej na kilka działów, każdy ze swoją „linią przewodnią", dodanie działu technologii chemicznej i jeszcze jednego działu historii chemii... Również wbijanie w ofiarę jakiegoś „kręgosłupa chemicznego", jak chce autorka, — wydaje mi się bezcelową, jeszcze jedną torturą młodocianego adepta chemii.

nie wynosi żadnych wiadomości chemicznych albo wynosi je — co gorzej — spaczone, chaotyczne. Proces nauczania, zamiast kształcić i ćwiczyć umysł, zamiast wzbudzać zainteresowanie i zamiłowanie u ucznia, wywołuje niechęć lub odrazę, — u nauczyciela jakże często zniecierpliwienie i zniechęcenie. Oto los żałosny nauki pięknej i pożytecznej, — ba! decydującej coraz bardziej o samym istnieniu narodu!

Musimy zresztą obalić błędny pogląd, jakoby nauczanie początków chemii było łatwe. Chemia w szkole średniej to jeden z najtrudniejszych przedmiotów. Przejście od pozorów do treści, od wyglądu do składu chemicznego, od fotograficznego niemal stosunku do otoczenia—do poznania niewidocznej substancji a później operowanie niewidocznymi często składnikami, bez możności każdorazowej kontroli zmysłami — wymaga nielada wysiłku ucznia. Ale wymaga to również od nauczyciela — sztuki, subtelności i wyczucia. Łatwiej być d o b r y m nauczycielem gramatyki łacińskiej czy nawet polskiej, niż d o b r y m nauczycielem chemii. (Tu leży przyczyna wiadomego a pozornie dziwnego faktu, że szkoły filologiczne dawały zawsze większy kontyngent jednostek wybitnych niż realne). Jakkolwiek duże byłyby jednak wysiłki i nauczyciela i ucznia, — sowicie się opłacą. Nie tylko dla poznania świata materii. Wszędzie tam, gdzie trzeba oddzielić ziarno od plewy, gdzie pozory nie mają kłamać treści,—okrzepły umysł będzie mimowoli stosował metodę swojego d o b r e g o nauczyciela chemii.

Jakiż jest cel racjonalnego nauczania chemii w średnim szkolnictwie ogólnym? Celem tym jest: zapoznanie ucznia z faktami i zjawiskami codziennego otoczenia od strony substancji — to po pierwsze, wdrożenie go do indukcyjnego wnioskowania, czyli do najcenniejszej formy myślenia, a jako środek ku temu do samodzielnego posługiwania się eksperymentem — po drugie. Oba te momenty nawzajem się dopełniają, a gdybyśmy chcieli ich wartość mierzyć, kto wie, czy drugi nie zyskałby przewagi. Celem więc nauczania chemii w szkole średniej nie jest ani przygotowanie ucznia do wyższej szkoły chemicznej, ani też budowanie w jego umyśle naukowego systemu chemii, choćby najbardziej logicznego i nęcącego w oczach specjalisty chemika. Kształcić młody umysł, prowadząc go od faktów otoczenia do pojęć chemicznych i wdrażając go do „myślenia chemicznego“— oto wszystko.

Nie na tych łamach miejsce na wykład metodyki chemii. Sądzę jednak, że wszystkich kolegów zainteresuje, czemuż to szkoły średnie robią z naszej nauki taką karykaturę, czy kalekę. Podaję przeto w najkrótszej formie, i n e n u m e r a n d o, najbardziej rażące wady nauczyciela chemii: I. Najczęściej spotykaną wadą jest robienie z lekcji w szkole średniej — skrótu kursu uniwersyteckiego. Jest to wygodne dla nauczyciela leniwego lub pozbawionego inwencji ale jest wprost niewybaczalne. 2. Błędem jest dzielenie chemii na tym stopniu na techniczną, fizjologiczną, historię chemii etc. Niema przeszkód, żeby niektóre reakcje ze związkami organicznymi, dostępnymi w życiu codziennym poprzedzały reakcje nieorganiczne. Systematyka naukowa jest właściwością umysłu dojrzalszego, należy jej w szkole średniej unikać, lub podać pod koniec kursu. Kurs raczej winien mieć charakter jakby monografii. 3. Fakty, na których ma się szkolić chemicznie młody umysł powinny być brane z codziennego otoczenia. U kolebki młodego adepta chemii powinny stać: mleko, cukier, mydło, pasta do butów... O nich będzie „chemicznie“ myśleć, jak tylko otrzyma szkolny bodziec. O jakimś siarczku żelaza czy tlenku rtęci lub azotu — zapomni na drugi dzień po egzaminie. Rozkład cukru w nagrzanej probówce na wodę i węgiel („węglowodan“), zahaczenie o karmel i karmelki, powiązanie z asymilacją węgla przez zielone rośliny, a ukoronowanie tego przez stwierdzenie, że Polska, eksportując cukier, właściwie eksportuje nic nie kosztującą wodę i powietrze — czyż to wszystko nie zafascynuje młodego umysłu? Czy należy z tem czekać aż będziemy „przechodzić“ chemię organiczną, a później aż dojdziemy do węglowodanów i aż... zadusimy całe zainteresowanie nic narazie niemówiącymi gromadami łacińskich symboli i arabskich znaczków? 4. Symbole i równania chemiczne mają w chemii gimnazjalnej ustaloną, ale smutną sławę. W najlepszym razie mają one wartość algebraicznego ćwiczenia, z tą jednak różnicą, że algebra robi to lepiej. Bez równań chemicznych można się dużo chemii nauczyć, a substancje przed reakcją i po niej można z powodzeniem oznaczyć polskimi wyrazami. Sadyzm rów-

nań, jeżeli już konieczny, należy ograniczyć do niewielu końcowych lekcji. 5. I wreszcie ostatni dziwoląg: są jeszcze nauczyciele, którzy wykładają chemię kredą na tablicy! — gdy doświadczenie powinno być punktem wyjścia k a ż d e j lekcji, — gdy koszt całorocznego zużycia materiałów i jakże tanich przyrządów nie przekroczy kilku tysięcy dzisiejszych złotych, — gdy chemia — jak żadna inna nauka — reprezentuje nadzwyczajną łatwość i różnorodność eksperymentowania, dla pedagogii wprost bezcenną.

Z kolei rzeczy, w piśmie poświęconym praktyce chemicznej, musimy na chwilę zatrzymać się nad kwestią, kto winien obecnemu stanowi i jakie są środki zaradcze. Czwarty już rok mamy możność urządzania naszego szkolnictwa. Możnaby już oczekiwać normalizacji i racjonalizacji. Nauczyciestwo, często przygodne, często pedagogicznie nieprzygotowane, naogół jednak gorliwe, czyni — dopóki się nie zniechęci — heroiczne wysiłki, ażeby przelać na uczniów swoją wiedzę. Jakże często bezowocnie! B r a k m u m e t o d y. I tu powinna zacząć się rola aparatu kontrolnego i nadzorczego, o ile wiemy szeroko rozbudowanego. Dyrektorzy, inspektorzy, wizytatorzy... Czy wykazali dość inicjatywy, trudno nam sądzić, ale — rezultaty szkolnego nauczania chemii odmalowaliśmy. A obraz zdaje się nie jest przejaskrawiony. Jak walczyć ze złem, to już są szczegóły. Zaznaczmy jednak, że czasami nieznaczne posunięcie ma dla sumiennego nauczyciela znakomite skutki. Może to być choćby kilkugodzinny kurs metodyczny lub druk narzucony do bezwarunkowego wykonania.

Przemysł chemiczny opiera się na wiedzy i praktyce swoich fachowców. Nazwijmy to głębokością chemiczną. Ale głębokość chemiczna na społecznej rozlewności chemicznej może tylko wygrać. Nie wątpimy też, że kierownicy naszego przemysłu wystąpią, gdzie należy, wystąpią stanowczo i skutecznie, o naprawę nauczania chemii w ogólnym szkolnictwie średnim.

KRONIKA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

Kwas octowy wysokoprocentowy

Surowy kwas octowy wysokoprocentowy produkowany jest w kraju przez zakłady suchej destylacji drzewa liściastego. Zakłady suchej destylacji drzewa liściastego typu starszego, jak Hajnówka, Wosowska, Zawiercie wiążą otrzymywany przy destylacji kwas jako octan wapnia, wymagający dalszej przeróbki, a nowocześniejsze, jak Gryfino, ekstrahują go octanem etylu i oddestylowują jako gotowy produkt surowy.

Obecna zdolność wytwórcza zakładów suchej destylacji drzewa, liczona na produkty kwasu octowego, wynosi rocznie:

Hajnówka	700 ton octanu wapnia,
Wosowska	700 ton octanu wapnia,
Zawiercie	280 ton octanu wapnia,
Gryfino	600 ton surowego kwasu octowego.

Octan wapnia rozkładany jest następnie w specjalnych kotłach reakcyjnych kwasem siarkowym, odpędzany w temperaturze około 250 stopni C. i skraplany jako kwas octowy surowy, ewentualnie przerabiany na aceton przez ogrzewanie w retortach destylacyjnych.

Surowy kwas octowy poddaje się rozdestylowaniu na 3 gatunki handlowe:

1) kwas octowy techniczny 30%-owy,

2) esencja octowa 80%-owa,

3) kwas octowy lodowaty 99—100%-owy.

Urządzenia do rozkładu octanu wapnia na surowy kw. octowy, a następnie do rozdestylowania na powyższe gatunki posiadają następujące zakłady, o rocznej zdolności pro-

dukcyjnej, liczonej w litrach 100% kw. octowego, wszystkich gatunków łącznie:

Hajnówka	60 ton	z części octanu własnego.
Zawiercie	280 „	z octanu własnego oraz z kw. surowego z Gryfina,
Grodzisk	320 „	z kwasu surowego z Gryfina.
Razem	660 ton	oraz pozostanie do dyspozycji w
Gryfino	250 „	kw. surowego.
Ogółem	910 ton	

Pozatym Grodzisk przerabia na aceton octan wapnia, otrzymywany z Wosowskiej i Hajnówki, produkując około 200 ton acetonu rocznie.

Z powyższej ilości kwasu octowego 100% otrzymuje się:

1) kwasu octowego technicznego 30% 150 ton
2) kwasu octowego 80% 350 „
3) kw. octowego lodowatego 99 — 100% 60 „
4) kw. octowego surowego 90% 60 „
5) do produkcji estrów z alkoholi fuzlowych i etylowego 50 „
6) do produkcji estrów z alkoholu metylowego 40 „
7) do produkcji octanu ołowiu 30 „
8) do produkcji octanu sodu bezwodnego jako surowca na bezwodnik kwasu octowego 170 „

Analizując powyższe pozycje, należy stwierdzić, że po uruchomieniu w czerwcu bież. roku Zakładów suchej destylacji drzewa w Gryfinie, nastąpiła znaczna poprawa w pokryciu potrzeb krajowych na kwas octowy, gdyż kwas techniczny 30% pokryje zapotrzebowanie przemysłu włókienniczego, esencja octowa zaspokoi potrzeby konsumcyjne rynku, kwas octowy lodowaty, oraz kwas octowy surowy 90% pokryje zapotrzebowania przemysłu estrów konsumcyjnych i rozpuszczalników do farb i lakierów, poza produkcją tychże estrów w fabrykach państwowych, octan ołowiu i bezw. octan sodu dadzą surowce dla przemysłu farmaceutycznego.

Jednocześnie należy zaznaczyć, że Zakłady w Gryfinie w razie potrzeby po przeprowadzeniu niezbędnych robót renowacyjnych i adaptacyjnych będą mogły podnieść swoją produkcję jeszcze o około 60%.

Poza tym w planie 3-letnim przemysłu chemicznego przewidywana jest produkcja kw. octowego wysokoprocentowego oraz jego bezwodnika na drodze syntetycznej. Przeprowadzone próby laboratoryjne dały dodatnie rezultaty i w chwili obecnej montuje się półtechniczną aparaturę celem sprawdzenia dotychczasowych wyników i opracowania właściwej instalacji fabrycznej.

J. K.

Amerykańskie zapotrzebowanie kauczuku

Amerykańskie czasopismo, poświęcone przemysłowi gumowemu, „India Rubber World", omawia postulaty produkcji, w związku z wniesionym pod obrady Kongresu projektem nowego prawa, dotyczącego potrzeb amerykańskich w zakresie gumy. Na czoło wysunięta jest konieczność zgromadzenia puli obrotowej kauczuku naturalnego w wysokości 700.000 ton, utrzymywanej stale na tym poziomie. Równocześnie i równolegle ma być nadal rozwijany przemysł kauczuku syntetycznego, bez uprzywilejowania lub dyskryminacji jakiejkolwiek metody produkcji. Okres czasu, niezbędny do urzeczywistnienia obu tych postulatów, określony jest na rok do dwóch lat. Wskazuje się dalej, że produkcja syntetycznego kauczuku powinna wynieść co najmniej: 600.000 ton produktu butadien-styrenowego lub innego typu o zastosowaniu uniwersalnym, oraz 60.000 ton produktu butylowego — wszystko w stosunku rocznym.

Inne życzenia producentów amerykańskich dotyczą przede wszystkim udziału przemysłu prywatnego w projektowanym programie i omawiają zarówno odszkodowania za użycie metod przemysłu prywatnego w fabrykach rządowych, jak wykonywanie zamówień rządowych w fabrykach prywatnych.

ZE ŚWIATA

Syntetyczne środki oczyszczające

(The Industrial Chemist luty 1948 r.)

Mydło w powszechnym rozumieniu są to sole sodowe lub potasowe kwasów tłuszczowych. Działanie oczyszczające takiego związku chemicznego zależne jest od charakteru hydrofilowego grupy karboksylowej soli kwasu tłuszczowego i charakteru hydrofobowego grupy rodnika tłuszczowego.

Czynniki określające rozpuszczalność, stałość oraz własności pieniące i zmywające mydeł z kwasów tłuszczowych, zależne są od długości łańcucha węglowego i stopnia jego nasycenia.

Słabym technicznie punktem zwykłych mydeł jest własność tworzenia soli nierozpuszczalnych z metalami znajdującymi się w wodzie, szczególnie z wapniem i magnezem, co zabija własności oczyszczające mydeł. Zmusza to do zmiękczania wody lub zużywania znacznie większej ilości mydła, niżby to miało miejsce przy użyciu wody pozbawionej tych soli. Słabą stroną zwykłych mydeł pod względem gospodarczym jest to, iż wytwarza się je z kwasów tłuszczowych, pochodzących z tłuszczów naturalnych, roślinnych i zwierzęcych, rzadko osiągalnych w nadmiarze, zaś „deficytowych" w okresie perturbacji wojennych i ekonomicznych.

Niemiecki deficyt tłuszczowy.

Podczas obydwóch wojen światowych oraz bezpośrednio po nich tłuszcze naturalne, a więc i kwasy tłuszczowe takiegoż pochodzenia znalazły się na rynku w ilościach niedostatecznych. Szczególnie upośledzone pod tym względem były Niemcy, kraj mało zasobny w tłuszcze naturalne. Podstawowe niemieckie wysiłki przedwojenne oraz w okresie wojennym, mające za zadanie produkcję środków oczyszczających bez zawartości mydła, centralizowały się koło opracowania produktów syntezy tlenku węgla i węglowodorów, otrzymywanych metodą Fischer-Tropsch'a. I tak właściwe syntetyczne kwasy tłuszczowe były wytwarzane przez utlenianie wosków, pochodzących z syntezy Fischer-Tropsch'a, szczególnie na żelaznym katalizatorze. Mersol i Hostapon, dwa środki bezmydlane, o silnych własnościach oczyszczających, były robione przez sulfochlorowanie, wzgl. sulfoutlenianie uwodornionego destylatu Fischer - Tropsch'a; zaś związki oxo, używane do produkcji sulfonowanych alkoholów tłuszczowych, miały już być wytwarzane na większą skalę pod koniec wojny z aldehydów, wytwarzanych z olefin Fischer - Tropsch'a, metodą katalityczną, z gazu wodnego oraz dalszego uwodornienia aldehydów na alkohole.

Ilość tych materiałów zastępczych, osiągalnych dla produkcji niemieckiej, gdy była ona u szczytu swych możliwości, wynosiła około 150.000 ton rocznie; do pełnego zakresu wytwórczości produktów oxo, należałoby dodać jeszcze dodatkowe 10.000 ton rocznie.

Wątpliwym jest jednak, czy który z tych środków mógłby konkurować na wolnym rynku z produktami oczyszczającymi, wytwarzanymi z naturalnych kwasów tłuszczowych. Koszt ich wytwarzania był zbyt wysoki, dwu lub trzykrotnie wyższy od naturalnego surowca, który miały one zastępować.

Typy środków oczyszczających.

Chociaż wiele z pośród niemieckich bezmydlanych środków oczyszczających, stosowanych przed ostatnią wojną, miało wybitne techniczne i gospodarcze wartości, nieprawdą jest, aby wszystkie one mogły znaleźć zastosowanie w normalnych warunkach gospodarczych.

Przed szczegółowym przedyskutowaniem tego zagadnienia, należałoby rozpatrzeć choćby z grubsza różne rodzaje bezmydlanych środków piorących oraz, jak te zasadnicze typy przedwojenne wyglądają w ogólnym obrazie porównawczym.

Wszystkie ważniejsze sztuczne środki piorące można podzielić na dwie kategorie — pochodzące z tłuszczów naturalnych lub sztucznych oraz nie mające pochodzenia tłuszczowego. Do pierwszej z nich możnaby zaliczyć również sulfonowane alkohole tłuszczowe, produkty kondensacji kwasów tłuszczowych, pochodne benzimidazolu i sulfonaty

monoglicerydów. Do drugich, — nie wytwarzanych z tłuszczów, zaliczamy produkty oksyetylenowe oraz sole kwasów alkilosulfonowych.

Zasadnicze własności, żądane od tych czy innych sztucznych środków oczyszczających, są następujące: łatwa rozpuszczalność w wodzie o każdej temperaturze; odporność na wapno i kwasy; wyższa zdolność zwilżania od mydła; większa zdolność usuwania tłuszczów; wysoka siła pienienia się i łatwość wymywania.

Nie trzeba dodawać, iż żaden z tych środków nie posiada w całości wymienionych stron dodatnich. Używane bez dodatkowych materiałów pomocniczych, wszystkie te środki stoją pod względem zdolności usuwania brudu niżej od właściwego mydła.

Alkohole tłuszczowe sulfonowane.

Najważniejszymi ze związków wytwarzanych na podstawie tłuszczów — były alkohole tłuszczowe sulfonowane. Jedynie krótki skok w technice dzielił dawno wytwarzane sulfonaty czerwonego oleju tureckiego od mydła „Ampho" produkcji I. G., będącego solą sodową kwasu sulfopalmitynowego. Związki tego rodzaju mają istotnie wyższą odporność względem wody twardej od zwykłego mydła i wskutek tego wyższe zdolności zwilżające, natomiast niższą zdolność emulgowania tłuszczów i usuwania brudu.

Alkohole tłuszczowe sulfonowane wywodzą się od dawno znanych, sztucznych środków oczyszczających z serii tzw. „Nekali", których produkcję rozpoczęła fabryka badeńska (B. A. S. F.) w Ludwigshtfen około 1917 r. Nekale były to sole sodowe kwasu sulfodialkilonaftalenowego. Nekal A był to związek dwuizopropylowy, zaś Nekal BX — dwu-izobutylowy. W odniesieniu do obecnych norm jakościowych, Nekale nie były dobrymi środkami oczyszczającymi, chociaż ich własności zwilżające były wysokie i podobnie do innych związków sulfonowych były one odporne na wodę twardą. Pomimo, iż zostały one wyrugowane, jako środki oczyszczające przez inne bardziej skutecznie działające połączenia, produkcja Nekali była nadal prowadzona przez I. G., gdy koncern ten wchłonął B.S.S.F. i inne chemiczne fabryki niemieckie. Zbyt ich doszedł ostatecznie do 1000 ton rocznie, przyczym znalazły one główne zastosowanie przy polimeryzacjach do syntetycznego kauczuku.

Produkty tłuszczowe Böhmego.

Najwybitniejszą z pośród niemieckich firm na polu rozwoju sulfonowanych alkoholi tłuszczowych i zastosowania ich jako środków oczyszczających była fabryka Böhmego w Kamienicy (Chemnitz) w Saksonii. Przed wojną między artykułami jej produkcji znajdował się Gardinol, — dla przemysłu włókienniczego, Sekurit dla prania masowego oraz Fewa — dla delikatniejszego prania domowego. Produkty te, według oświadczenia firmy Böhme, były odporne na sole wapienne, miały reakcje obojętną, łatwą rozpuszczalność, wysoką zdolność zwilżania oraz dobrą siłę emulgacyjną. Oświadczono, iż Sekurit ma zdolności piorące 2 — 3 razy wyższe od mydła, a więc może służyć do wyprania 2 — 3 razy większej ilości bielizny, niż mydło zrobione z takiej samej ilości tłuszczu.. Wszystkie artykuły produkcji Böhmego były początkowo robione z tłuszczów naturalnych, np. Gardinol, wprowadzony w r. 1920, wytwarzany był z alkoholów tłuszczowych, otrzymywanych z oleju kokosowego i pokrewnych, przez uwodornienie estrów kwasów tłuszczowych. Sekurit był również robiony początkowo z olejów naturalnych. Podczas ostatniej wojny otrzymywano go już z alkoholów tłuszczowych produkcji Deutsche Hydrierwerke w Rodleben, wychodząc z parafin Fischer - Tropsch'a, utlenianych do kwasów tłuszczowych i redukowanych katalitycznie do alkoholi. Przy tak zmienionym surowcu produkt nazywał się Sekuronem. Trzecim produktem sulfonowania alkoholów tłuszczowyych, wypuszczonych na rynek przez „Fettchemie" Böhmego była „Fewa". Pokazała się ona na rynku w r. 1933.

Poza tym niemiecka spółka Sunlight, produkowała inny sztuczny produkt pod nazwą „Fex". Ten zastępczy środek oczyszczający był produktem kondensacji alkoholów tłuszczowych, a nie sulfonowanych alkoholem. Obydwie wspomniane firmy robiły również podobne związki dla dalszego wytwarzania Shampoon'ów. W czasie wojny do wytwarzania tych związków, używano coraz to mniej naturalnych tłuszczów, a coraz to więcej półproduktów pochodzenia syntetycznego.

Osiągnięcia I. G.

Jak łatwo się domyśleć, I. G. wkroczyło również na drogę produkcji środków, oczyszczających z alkoholi tłuszczowych sulfonowanych. Opracowało ono proces techniczny produkcji bezpośredniej alkoholów tłuszczowych z glicerydów tłuszczowych za pomocą redukcji sodem metalicznym. Jednak te produkty sulfonowania okazały się bardzo kosztowne, choć trzeba przyznać, że ich własności oczyszczające były wyśmienite. Jako przykład tej produkcji można podać: w wytwórni Mainkur kwas oleinowy był zamieniany na ester izobutylowy, ten zaś redukowany za pomocą sproszkowanego sodu na ksylol. Alkohol oleinowy był następnie sulfonowany na ciasto 23% i traktowany nadmiarem wodorotlenku sodu. Produkty te były znane pod nazwą Serii Cyklanonu.

Inny ważny rodzaj sztucznych środków oczyszczających pochodzenia tłuszczowego, zawierał produkty kondensacji kwasów tłuszczowych. Jednym z takich związków był FEX, o którym wyżej była mowa.

Jednak największą i najważniejszą grupą związków oczyszczających, produkowanych przez I.G., była seria tzw. Igeponów. Produkty te różniły się od mydeł głównie tym, że grupa karboksylowa była zastąpiona przez kwas hydroksyetylosulfonowy lub metylo-taurynę. Pozostałe dwie grupy sztucznych środków oczyszczających tłuszczowych nie miały praktycznego znaczenia. W grupie środków oczyszczających beztłuszczowych sole kwasów alkilo-sulfonowych były pod względem zastosowania w ostatniej wojnie znacznie ważniejsze od pochodnych tlenku etylenu. Grupa już opisana była znana pod nazwą MERSOLU albo HESTAPONU. Produkty te były szeroko rozpowszechnione w niemieckich proszkach do prania w czasie wojny. Pralnie używały mydła Mersolowego pod postacią nieco zmienioną i udelikatnioną.

Pochodne tlenku etylenu, rozpowszechnione przez I. G., zwane były Igepalami. Produkty te były robione na szerszą skalę wobec braku tlenku etylenu, potrzebnego do wyrobu poliglikoli, jako namiastki gliceryny.

Igepony.

Istniały dwa zasadnicze rodzaje Igeponu: rodzaj A, obejmujący produkty kondensacji chlorków kwasów tłuszczowych i Sulfohydroksyetanu sodowego — o wzorze ogólnym: R — COO — CH_2 — CH_2 — SO_3Na.

Rodzaj T — obejmujący produkty kondensacji chlorków kwasów tłuszczowych i soli sodowej metylotauryny, — o wzorze:

R — CON (CH_3) CH_3 — CH_2 — SO_3 NA

Igeponami o wartości gospodarczo - handlowej były: Igepon A w paście, Igepon AP — jako skoncentrowany proszek oraz Igepon T — również jako skoncentrowany proszek.

Znajdowała się również na rynku trzecia substancja zwana Medialan A. Była ona sprzedawana jako Igepon —— nie należała jednak właściwie do typu Igeponów, będąc solą sodową produktu kondensacji chlorku oleilu i sarcosiny. Produkty te — będą opisane dalej.

Punktem wyjściowym wszystkich tych produktów był chlorek oleilu: $CH_3(CH_2)_7CH$ = = CH $(CH_2)_7$ — COCI. W czasie wojny chlorek oleilu stał się artykułem deficytowym, to też inne kwasy tłuszczowe i surowce były używane, jako środki zastępcze.

Gdy kwas oleinowy był osiągalny, Igepon A był fabrykowany przez kondensację chlorku oleilu z solą sodową kwasu sulfo-hydroksyetanowego: C_{17} H_{33} COO CH_2 — CH_2 SO_3 Na.

IGEPON T był podobnie solą sodową oleilometylotaurydu:

$$C_{17}\,H_{33}\,CON \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} — CH_2 — SO_3Na.$$

Przy produkcji IGEPONU A i AP wytwarza się najprzód chlorek kwasu oleinowego, przez działanie trójchlorku fosforu na kwas oleinowy; otrzymuje się płyn brązowy, przezroczysty. Następnie wytwarza się sulfonian sodowy i hydroxyetanu przez działanie tlenku etylenu na dwusiarczyn sodu; ostatecznie pod wpływem ich wzajemnego działania otrzymywano:

RCOCl + OH CH_2 — CH_2 SO_3 Na —→ RCOO CH_2 — CH_2 SO_3 Na + HCl.

Reakcja ta była prowadzona w naczyniu, wyłożonym ołowiem, z kondensacją oraz płaszczem do ogrzewania i chłodzenia pod małym ciśnieniem.

W Höchst znajdowało się centrum produkcji IGEPONU. W wytwórni tej były cztery kotły o pojemności à 4 mtr³. Produkt przejściowy był znany jako Igepon A konc., zawierający 75% czynnika aktywnego. Przerabiano go na Igepon AP w proszku i w cieście, otrzymując pierwszy przez rozcieńczenie siarczanem sodowym, drugi zaś przez dodanie wody. Igepon A w formie sprzedażnej był 45%-wym, co odpowiadało 35% zawartości tłuszczu.

IGEPON T był wytwarzany z metylotauryny i chlorku kwasu oleinowego, przy czym reakcja zachodziła w obecności wodorotlenku sodu (reakcja Schotten Baumana).

W Höchst były 4 kotły dla produkcji Igeponu T, każdy o pojemności 20 m³. Otrzymywano w nich produkt o zmiennej wartości aktywnej, który należało suszyć. W tym celu zastosowane były 4 suszarki dla każdego kotła. Warjant o najniższej zawartości aktywnej, znany jako Igepon KT lub 702 K, robiony był przy użyciu tauryny zamiast metylotauryny. Tauryna była robiona przy użyciu roztworu amoniaku zamiast metylaminy przy reakcji z sulfonianem sodowym hydroksyetanu.

Wszystkie Igepony znajdują szczególne zastosowanie jako środki oczyszczające w przemyśle, głównie włókienniczym. Wszystkie są odporne na wodę twardą. Igepony A były używane głównie w roztworach słabo kwaśnych w umiarkowanych temperaturach. Przemysł wełniany używa Igeponu do czyszczenia wełny luzem zarówno w przędzy jak i w sztukach, również przy gremplowaniu i przędzeniu. Igepon A był również używany do czyszczenia piór, oraz do foluszu w przemyśle wełnianym.

IGEPON T był trwały tak wobec słabych kwasów, jak i zasad; był on więc używany dla mycia wełny w przędzy i w sztukach oraz przy farbowaniu bawełny i sztucznego jedwabiu.

IGEPON KT, mający własności wygładzające skórę, był stosowany szczególnie jako dodatek do Schampoon'ów.

I g e p a l e.

Produkty te były wytwarzane przez kondensację tlenku etylenu z alkilami fenoli. Wytwarzano je również, wychodząc z alkoholów lub kwasów tłuszczowych, wzgl. z alkilów krezoli lub naftoli. Były one wprowadzone przez I.G. w r. 1937 i miały odgrywać ogromną rolę w uniezależnieniu się Niemiec od tłuszczów naturalnych. Nastąpiła tu bez wątpienia pomyłka, gdyż tlenek etylenu stał się artykułem równie deficytowym w czasie wojny, jak tłuszcze naturalne.

IGEPALE nie zawierają ani grupy karboksylowej, charakterystycznej dla mydeł, ani też grupy kwaśnej sulfonowej Igeponów i środków oczyszczających syntetycznych typu arylalkil-sulfonowego. Nie tworzą one soli nierozpuszczalnych z metalami ziem alkalicznych. Łańcuch alkilowy może być jednym długim łańcuchem z 13 — 14 atomami węgla, lub też może być rozszczepiony na dwa krótkie łańcuchy o 6 — 7 atomach węgla każdy. Typowy dla nich wzór jest następujący:

$$C_{12}H_{25}—C_6H_4—OCH_2—CH_2—OCH_2—CH_2—OCH_2—CH_2—OSO_3$$

Grupa oksyetanu.

Własności poszczególnych produktów tej grupy zmieniają się zależnie od ilości grup oxyetanowych.

Igepale z 6 — 30 grupami miały też zastosowanie do celów zupełnie różnych.

Tlenek etylenu, jeden z głównych surowców, robiony był w Gendorf (Bawaria), gdzie znajdowało się również centrum produkcji dwóch nowych gazów trujących Tabun'u i Sarin'u — o nieznanej dotąd sile toksycznej. Punktem wyjściowym był acetylen, wytwarzany z węgliku wapnia, który następnie uwodorniano na etylen. Etylen był zamieniany na monochlorhydrynę etylenu, ta zaś na tlenek etylenu przy pomocy wrzącego roztworu sody kaustycznej.

Związki alkilohydroksyloarylowe, z tlenkiem etylenu, były wytwarzane w Höchst z fenoli, krezoli i ksyloli oraz z węglowodorów olefinowych.

Produkcja olefin.

Dla C_6 — C_7 Igepali mieszanka izoheksylenu, izoheptylenu była robiona w Leuna, Ludwigshafen i Verdingen przez uwodornienie odpowiednich alkoholi; alkohole były wytwarzane w Ludwigshafen przy syntezie metanolu. Olefiny C_{12} były robione w Verdingen przez polimeryzację propylenu, wzgl. izobutylenu, zaś olefiny C_{12} — C_{14} były produkowane

w Leuna, jako dimer mieszanki izoheksylen — izoheptylenu.

Proces produkcji samego Igepalu zachodził w czterech fazach. Najprzód alkilofenol wytwarzano z fenolu i olefin przy pomocy trójfluorku boru jako katalizatora. Otrzymany brązowy płyn oleisty miał nazwę oleju P. Był on kondensowany z tlenkiem etylenu — dla otrzymania eteru poliglikolowego alkilofenolu; część jego zaś była sulfonowana w trzeciej fazie kwasem aminosulfonowym, otrzymywanym w tejże wytwórni przy produkcji kwasu azotowego. Ostatnią fazę stanowiło mieszanie produktów sulfonowanych i niesulfonowanych, poczem preparacja Igepali w formie proszku z ewent. dodatkiem dla poszczególnych produktów.

Zastosowanie w przemyśle włókienniczym.

Wiele Igepali znalazło zastosowanie w przemyśle włókienniczym. Najważniejszym z nich był Igepal B — przeznaczony do prania i namydlania włókien roślinnych. Igepal C — dla mycia celulozy oraz jako pomocniczy środek farbiarski; Igepal F — do piór, Igepal L — do prania, foluszu i odklajstrowania; Igepal M — pomocniczy środek w przemyśle tekstylnym, w końcu Igepal W — pierwszorzędny środek oczyszczający dla wełny oraz dobry emulgator.

Za wyjątkiem Igepalu B, wszystkie te produkty były mieszankami odpowiednich eterów alkilo - oksyfenylopoliglikoli z dostateczną ilością bardziej rozpuszczalnych związków sulfonowych, celem otrzymania produktu rozpuszczalnego. Igepal B był to produkt sulfonowany w stu procentach.

Igepale używane do wełny i wyrobów wełnianych miały 6—8 grup oksyetanowych i były również używane jako emulgatory dla olejów neutralnych i mineralnych; Igepale z 10 — 14 grupami oksyetanowymi nadawały się do prania bawełny i sztucznego jedwabiu. Igepale o długim łańcuchu, z 20 lub więcej grupami oksyetanowymi są dobrymi emulgatorami olejów mineralnych.

Środki oczyszczające zbliżone do Igeponów.

I. G. produkowało i sprzedawało wiele rodzajów środków oczyszczających bezmydlanych, zbliżonych do Igeponów. W pewnych wypadkach substancje te były włączone do serii Igeponów, chociaż struktura ich była całkowicie różna.

I tak Igepon B. powstaje przez kondensację monobutanolaminy z kwasem oleinowym i dalsze sulfonowanie produktu; Igepon C — jest produktem homologicznym, produkowanym z monoetanolaminy.

Medialan A, sól sodowa produktu kondensacji chlorku kwasu oleinowego i sarcosiny $C_{17}H_{33}$ — CON (CH_3) CH_2 COONa. zatrzymywał grupę karboksylową, charakterystyczną dla mydeł i nie był trwały wobec wody twardej, chociaż przewyższał pod tym względem mydła. Był szczególnie delikatny w działaniu na skórę, nie posiadając silnych właściwości odtłuszczających Igeponów. Wskutek tego był używany jako mydło do golenia, pomimo swego niezupełnie miłego zapachu, którego I.G. nie potrafiło jeszcze usunąć.

Sarcosina do produkcji Medialanu A była otrzymywana przez działanie kwasu monochlorooctowego i węglanu sodu na metylaminę, a sam Medialan A produkowano z Sarcosiny i chlorku kwasu oleinowego na tej samej drodze, jak Igepon T. Produkt ten posiadał koncentrację czynną 64%, poczym był on mieszany z siarczanem sodu celem otrzymania Medialanu A w proszku, względnie z wodą dla otrzymania Medialanu A w paście. Obydwa miały po 32% czynnika aktywnego, odpowiadającego 24,5% całkowitej zawartości tłuszczu.

Nakoniec, w grupie środków oczyszczających bezmydlanych, podobnych do Igeponów, znajdowały się również Alipony. Były wytwarzane z kwasów tłuszczowych innych niż oleinowy, np. kwas z orzechów kokosowych. Były one stosowane do proszków do prania. Rodzaje Aliponów oraz olejów do ich produkcji były następujące:

Alipon CA — Kwasy z olejów palmowych
„ OAN — Kwasy tłuszczowe z parafin syntetycznie utlenianych.
„ SBA — Kwasy z oleju słonecznikowego
„ SOAN — Produkt poboczny z oliwy
— Igepon T robiony z kwasów olejów palmowych.

Środki oczyszczające zbliżone do Igepali.

Igepale były produktami kondensacji tlenku etylenu z tłuszczowymi alkoholami, fenolami i naftolami. Nazwa Igepalu NA, była jednak nadana później produktowi chlorowania Mepasiny z benzenem, który był następnie sulfonowany. Mepasina zaś była uwodornionym destylatem Fischer - Tropsch'a. Inne destylaty z tej serii nie były właściwie Igepalami. Były to Igepale M, CM i WM, wytwarzane przez mieszanie 25 — 75% Mersolatu z właściwym Igepalem. Były one wprowadzone na rynek jedynie z powodu niedostatecznej ilości tlenku etylenu.

Właściwymi członkami rodziny Igepali — były Leonile I i FFO.

Leonil O — wytwarzano przez kondensację naturalnych alkoholów tłuszczowych z tlenkiem etylenu. Produkcja Leonilu FFO (beztłuszczowego) rozwinęła się, gdy tłuszcze stały się deficytowe. Surowcami zastępczymi były β-naftol oraz olefiny C_6—C_8, które były kondensowane po uprzednim przereagowaniu z tlenkiem etylu. Leonile jako nie jonizujące były odporne wobec czynników powodujących twardość wody oraz wobec innych soli, kwasów i zasad. Były one stosowane jako środki oczyszczające w środowiskach lekko kwaśnych oraz przy farbowaniu w roztworach kwaśnych. Z Leonilu FFO — robiono produkt pod nazwą Luwa, używany do prania na szerszą skalę . Był to 10% Leonil FFO z 0,2% materiału zagęszczającego.

Niemieckie środki oczyszczające do użytku domowego.

Dwa rodzaje proszków do prania były sprzedawane na krajowym rynku niemieckim przed wojną. Obydwa rodzaje mogły zawierać mydło lub też środki oczyszczające bezmydlane, wytwarzane z tłuszczów. I tak dla domowego delikatnego prania używano Lux, o zawartości 30% mydła i Fex, zawierający 16% Igeponu 702 K, lub Igeponu T. Do zwykłego prania białych lub kolorowych materiałów proszki do prania były robione z sody proszkowanej, nadboranów i podobnych substancji wraz z 33% mydła. Do mycia naczyń sprzedawano na niemieckim rynku wewnętrznym, związki alkaliczne, nie zawierające ani mydła, ani też syntetycznych środków oczyszczających. Można je było stosować z powodu twardości wody w Niemczech.

Zastępczość tłuszczów.

Gdy wojna nadeszła, nastąpiło również progresywne zastępowanie tłuszczów w składzie domowych środków do prania przez Mersolaty i Igepony. Przy końcu wojny miesięczny przydział na osobę cywilną wynosił 50 gr proszku do prania pierwszego gatunku oraz 250 gr II gatunku. Pierwszy gatunek składał się maximum z 20% Igeponu A (lub Aliponu CA) bez zawartości mydła. Drugi zaś zawierał głównie sodę sproszkowaną z 7,5% Igeponu A, Igeponu T lub Mersolatu. Równocześnie przydział właściwego mydła i to biednego w tłuszcz nie przekraczał 40 gr.

Zasadnicza receptura proszków do prania, produkowanych w Niemczech w czasie wojny jest widoczna z poniższej tabeli:

Skład	I gat.%	II gat.%
Aktywne środki oczyszczające bezmydlane	20	5 — 7
Siarczan sodu	80	—
Soda lub węglan (metakrzemian) sodu	—	40
Szkło wodne 40° Be	—	3
Tylosa HBR	—	3
Woda	—	49 — 47
	100	100

Według chemików z Höchst obniżenie zawartości środków oczyszczających w proszkach II-go gatunku było posunięte zbyt daleko.

Tyloza.

Z wyżej przytoczonej tablicy widać, iż do niemieckich bezmydlanych środków oczyszczających z okresu wojennego wchodziła pewna zawartość ciała, zwanego Tylozą HBR. Substancja ta zasługuje na dokładniejsze omówienie. Z tego, co uprzednio powiedziano, widać, że istnieje wiele dróg do otrzymania ciał o działaniu zwilżającym, emulgującym i wogóle posiadających aktywność powierzchniową, — pochodzących z tłuszczów naturalnych, jak również będących całkowicie syntetycznego pochodzenia. Wszystkie te preparaty posiadały własności oczyszczające,

jednak znacznie słabsze w działaniu od mydła. Nawet Igepony i Igepale stały niżej od mydła w swych własnościach oczyszczania specjalnie bawełny. Stwierdzono, iż powodem była struktura i że ich roztwory wodne nie były koloidalne, co nie pozwalało, aby brud utrzymywał się w zawiesinie. Powód tego braku w środkach oczyszczających bezmydlanych nie był zrazu widoczny, gdyż wiele z nich szczególnie typu sulfonianów, nie tylko posiadało wysokie ciężary cząsteczkowe i wskutek tego mogło łatwo posiadać własności koloidalne, lecz również dlatego, że fizycznie przypominały one mydło. Gdy to stwierdzono, zaczęto do środków bezmydlanych dodawać ochronnego koloidu, tak jak to miało miejsce, gdy własności oczyszczające alkoholów tłuszczowych sulfonowanych były po raz pierwszy osiągnięte. Przez dłuższy czas nie można było znaleźć środka, któryby miał jakieś efektywne pomocnicze działanie. Ostatecznie ciało takie zostało wynalezione przez firmę Kalle Co, Biebrich a/Mein, pomocniczą I. G. Stwierdziła ona mianowicie, że pewna pochodna celulozy, robiona już w innych celach na skalę fabryczną, ma wyraźny wpływ na potęgowanie własności oczyszczających i rozpraszających brud u takich związków jak Igepon. Dodatek małej procentowo ilości tego ciała, nazwanego Tyloza HBR, bardzo wybitnie wpływa na białość wyrobów pranych środkiem oczyszczającym, bezmydlanym typu sulfonowego, lub karboksylowego. Chroniło ono od szarzenia przy powtarzających się praniach, zmniejszało osad soli wapnia i magnezu, dawało lepszą wydajność i nie psuło naczyń do prania.

Porównawcze próby prania.

Badaczom z B.T.O.S. zademonstrowano w Höchst próby prania brudnych i poplamionych materiałów bawełnianych, stosując porównawczo różne środki oczyszczające I. G. oraz typowy amerykański środek oczyszczający typu sulfonianu alkil - arylowego, z Tylozą i bez niej. Jako wzorcowe (standartowe) użyto mydło „Castile". Moc roztworu środka oczyszczającego wynosi 0,5, 2 i 5 gr na 1 litr, — mydła zaś 2 i 5 gr na 1 litr. Roztwór środka oczyszczającego z Tylozą zawierał 1 gr. Tylozy w litrze w jednej próbce i pół grama Tylozy w litrze wraz z jednym gramem sody w innej próbce. W każdym przypadku roztwory środka oczyszczającego, zawierające Tylozę rozwijały działanie oczyszczające, równoznaczne z takim samym działaniem roztworu mydła o zawartości 50 gr. w litrze. Uznano to jako rozstrzygające, ponieważ żaden środek oczyszczający syntetyczny, użyty bez żadnych dodatków, nie działał dotychczas zupełnie zadawalająco w odniesieniu do bawełny. Firma Kalle i Co. produkowała normalnie trzy główne typy Tylozy. Były to eter glikolowy, eter metylowy oraz metylohydroksylowy. Były one używane jako emulgatory itp.

Tyloza HBR, w szczególności eter etylowy, była używana przy drukowaniu materiałów i znana pod nazwą Coloresina. Ze wszystkich związków tego rodzaju, robionych przez firmę Kalle i Co., tylko Tyloza HBR zwiększała własności koloidalne środków oczyszczających bezmydlanych, chociaż sama nie posiada siły piorącej.

Produkcja Tylozy HBR.

Tyloza HBR była normalnie robiona z 88% miazgi sulfitowej, sosnowej, bielonej — rzadziej z drzewa bukowego. Celuloza ta była merceryzowana 18 — 20% sody kaustycznej przez 1,5 godziny w temperaturze pokojowej, następnie wyciskana do granic możliwości na prasie niklowej. Tak otrzymana alkali-celuloza była następnie rwana na strzępki i traktowana 35 — 38%-wym monochlorooctanem sodu w stosunku 100 do 75; trwało to kilka godzin w bębnie obrotowym. Robiono dwa gatunki Tylozy HBR: surową do której dodawano dwuwęglanu sodu, celem zmniejszenia efektywnej zasadowości, oraz rafinowaną, w wypadku której mieszanka z bębna była neutralizowana kwasem solnym, filtrowana i prasowana. W każdym wypadku produktem końcowym była sól sodowa eteru glikolo-celulozowego, ciała bezbarwnego, krótko włóknistego. Bezpośrednio przed wojną zbyt oczyszczonego eteru kwasu glikolowego przez firmę Kalle i Co. wynosił około 20 ton miesięcznie. Produkcja surowej Tylozy HBR — o zawartości 33 — 35% substancji aktywnej rozpoczęła się dopiero w czasie wojny. Zdolność produkcyjna obydwóch wzrastała, dochodząc do maksymalnej ilości 750 ton miesięcznie, nie osiągając jednak średnio więcej jak 120 ton miesięcznie. Pod koniec wojny planowano budowę fabryki Tylozy

w Höchst o możliwościach produkcyjnych 30000 ton rocznie. Rozpowszechnienie Tylozy rozpoczęło się dopiero w roku 1940. Według firmy Kalle i Co. jedna część Tylozy w mieszankach może zastąpić 2 i pół do trzech części wagowych mydła, względnie bezmydlanych środków oczyszczających. Obecne doświadczenie odbiorców Tylozy zdaje się potwierdzać oświadczenie firmy Kalle i Co. Firma Sunlight w Mannheim-Rheinau znajduje, że Tyloza była konieczna w proszku do prania na podstawie Mersolu i Igeponu, aby uniknąć szarzenia pranych materiałów i wogóle otrzymać dobry efekt przy praniu. Skład procentowy krystalicznego proszku do prania, używanego w r. 1945 w Niemczech był w/g firmy Sunlight:

Mersol	7 %
Soda w proszku	40 %
Krzemian sodu	8 %
Tyloza	1,5%
Woda	43,5%

Mieszanka według powyższego składu był to suchy, sypki proszek, którego w roku 1945 przydzielano 250 gr. na osobę miesięcznie.

I. G. w Höchst wypuszczało na rynek proszek mydlany o następującym składzie:

Igepon T 100%	5 %
Soda w proszku	35 %
Tyloza	4,5%
Krzemian sodu	5 %
Siarczan sodu	
Woda	

Produktu tego wypuszczano w r. 1945 ca 400 ton miesięcznie. W tym samym czasie firma Henkel w Düsseldorfie wypuszczała produkt, w skład którego zamiast Tylozy wchodziło ciało podobne pod nazwą Relatinu. Skład proszku Henkla:

Mersol	7%
Soda w proszku	45%
Krzemian sodu	3%
Relatina	1%
Siarczan sodu	20%
Woda	24%

Produkty podobne do Tylozy.

Zarówno I. G. jak Henkel robiły substancję podobną do Tylozy. W Elberfeldzie I. G. robiło Collapret, z miazgi siarczynowej drzewa bukowego z sodą kaustyczną i kwasem jednochlorooctowym; w ten sposób otrzymywano sól sodową eteru glikolowego celulozy. Produkcję gotowego materiału wykonywano w Elberfeld pod postacią ciasta o 12,5 procent substancji aktywnej, w ilości ca 50 ton miesięcznie. Odbiorcą był głównie przemysł włókienniczy.

T. B.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

AUSTRIA

Nowsze badania nad zastosowaniem izotopów w dziedzinie przemiany materii w tkance

(F. Lieben, „Oesterreichische Chemiker Zeitung" 1948 — Zeszyt 5/6, str. 80).

Procesy, odbywające się w organiźmie ludzkim i wyższych zwierząt, między resorbowanymi z przewodu żołądkowo-jelitowego składnikami pożywienia i sekretami wydzielanymi przez płuca, jelita i nerki były przez wiele dziesiątek lat niedostępne dla doświadczenia. Chcąc śledzić związki chemiczne na ich drodze poprzez przemianę materii, następującą w tkance, należało je w jakiś sposób „markować". Tak np. Knoop (1905) karmił psy kwasami tłuszczowymi, z podstawioną w położeniu ω grupą fenylową. Knoop stwierdził, że wydzielone zostały ω fenylo - tłuszczowe kwasy o krótszym łańcuchu węglowym. Na tym fakcie zbudował on swoją, jeszcze dzisiaj aktualną, teorię o utlenianiu kwasów tłuszczowych w położeniu β. Podniesiono jednak słuszny zarzut, że wprowadzenie do organizmu nienaturalnego pożywienia jak ω -fenylo-tłuszczowe kwasy, nie daje normalnego obrazu przemian zachodzących w organiźmie, ponieważ stwarza ono nienormalne warunki dla przemian w tkance.

Przewrót wywołało zastosowanie przez Hevesy'ego w 1923 po raz pierwszy izotopów do „markowania" związków fizjologicznie

ważnych. Badał on drogę ołowiu w roślinach, których korzenie znajdowały się w ośrodku, zawierającym radioaktywny ołów. Na dalsze rozwinięcie tej metody pozwoliło odkrycie przez Urey'a (1933) ciężkiego wodoru i ciężkich izotopów tlenu, węgla, azotu i siarki. Izotopy te zostały wprowadzone do biochemii ostatecznie przez Schönheimera i jego uczniów.

O użyteczności tej metody zadecydowało stwierdzenie, że komórka nie rozróżnia izotopów danego pierwiastka. Dzisiaj wiemy, że w przyrodzie występują związki, zawierające ciężki wodór, azot i t. p. (np. 0,37% wszystkich drobin gliceryny zawiera N^{15} zamiast N^{14}).

Aby pozwolić śledzić drogę związku, zawierającego izotop pierwiastka, poprzez przemianę materii, izotopowe atomy, oczywiście, nie mogą zmieniać swojego miejsca w drobinie. Wymogom tym odpowiadają izotopy węgla, lecz nie izotopy wodoru (deuterium H^2 i tritium H^3) albo azotu (N^{15}). Naprzykład α, α dwudeutero-bursztynowy kwas traci w żywej tkance całe swoje deuterium przez wymianę ze zwykłym wodorem. Oczywiście, że gdy po wprowadzeniu do organizmu związku, zawierającego deuterium, odnajdziemy ten izotop w większym stężeniu, niż normalnie w innym związku, wtedy możemy wywnioskować z tego, że pierwszy związek służy do budowy tego ostatniego. W ten sposób wykazano np. u szczurów, że deuterooctan, wprowadzony do pożywienia, zostaje zużyty do cholesterolu. Wstrzyknięcie myszkom ciężkiej wody pozwoliło stwierdzić, że połowa kwasów tłuszczowych w ich organiźmie ulega przebudowie w ciągu 7 dni. Podczas gdy, szczególnie w dynamicznej biochemii, należy ciągle pamiętać o możliwości przesunięcia N (jako grupy NH_2 —transaminacja), przy użyciu C możliwość ta nie istnieje.

Inne, ważne zastosowanie znajduje metoda izotopów w analizie. Jest to metoda „rozcieńczania" izotopów, która oddaje szczególne usługi przy ilościowym oznaczaniu składników jakiejś mieszaniny. Podstawą tej metody jest spostrzeżenie, że związek, posiadający większą niż normalnie zawartość izotopu, nie da się chemicznie oddzielić od tego samego związku z normalną zawartością izotopu. Gdy np. dodamy ilość A kwasu glutaminowego o stężeniu C_0 izotopu N^{15} do hydrolizatu białka i wydzielimy z niego potem ilość kwasu glutaminowego, w której zawartość N^{15} spadła do C, wtedy ilość B kwasu glutaminowego, pierwotnie znajdująca się w hydrolizacie wynosi C_0—C. Jest to dotychczas najdo-

$$\frac{A}{C}$$

kładniejsza metoda oznaczania aminokwasów w mieszaninach.

W podobny sposób wykazano też, że organizm zwierzęcy nie syntetyzuje d-amino kwasów.

Przy posługiwaniu się izotopem N^{15}, udało się stwierdzić, że każdy składnik organizmu zwierzęcego i ludzkiego znajduje się w ciągłej odbudowie, dobudowie i przebudowie, odbywających się w szybkim tempie. Zachowanie więc kształtu i struktury komórek i tkanki ciała polega nie na stanie statystycznym, w którym odbywają się nieliczne, powoli przebiegające reakcje, lecz na dynamicznej równowadze. Dopiero śmierć burzy tę równowagę i wtedy biorą górę reakcje degradacji, hydrolizy i t. p. J. W.

CZECHOSŁOWACJA

Wykorzystanie ługów posulfitowych w CSR

Z artykułu J. Hawranka („Chemicke Zvesti" 9—10(1947) 322-6) wynika, że w CSR dużo zrobiono w kwestii wykorzystania ługów posulfitowych z fabryk celulozy i papieru. Zagadnienie to jest b. ważne ze względu na duże ilości tego produktu i jego uciążliwość dla fabryk celulozy i papieru sulfitowego. Zagęszczanie ługów jest nieekonomiczne z powodu wielkiego zużycia ciepła, mimo, że zagęszczone ługi znalazły dość duże zastosowanie w garbarstwie, produkcji waniliny, budowie dróg itp. Idealnym rozwiązaniem jest jednak unieszkodliwienie odpadków w stanie rozcieńczonym drogą fermentacji. Najstarszym sposobem jest wykorzystanie cukrów sześciowęglowych drogą fermentacji za pomocą specjalnie przystosowanej rasy drożdży, na alkohol etylowy. W CSR istnieją 4 fabryki prze-

rabiające ługi posulfitowe drogą fermentacji ciągłej na bezwodny etanol. Rentowność tych fabryk jest bezsporna. Wydajność etanolu wynosi 7 — 8 litrów z 1 m³ ługu posulfitowego przy czym otrzymywany alkohol jest 99,8 — 100,0%-wy. Używa się go do mieszanek napędowych. Pozostałość po odpędzie zagęszcza się i suszy, lub wypuszcza wprost do rzek: wykorzystanie jej innymi sposobami fermentacji jest możliwe, gdyż zawiera ona jeszcze 0,5 — 0,75% cukrów przeważnie pięciowęglowych (pentozy). Gorzelnia sulfitowa w Pirne n/Labom wyhodowała rasę drożdży, przystosowanych do SO_2; raz użyty zaród pracuje kilka lat, bez zakażeń. Stosunkowo nowszym jest sposób wykorzystania ługów posulfitowych do biologicznej syntezy białka za pomocą drobnoustrojów Torulla utilis i odmiany Oidium lactis, zdolnej do rozmnażania się podpłynowo (submersnie). Półprzemysłowa instalacja przy żlińskiej fabryce celulozy wykazała, że dobrym środowiskiem do hodowli mycelium Oidium jest wywar po fermentacji alkoholowej, gdyż pleśń ta jest zdolna zużytkować zawarte w nim pentozy. Ułatwia to także fakt powstawania w wywarze peptonu, który się tworzy z rozkładu drożdży fermentacji alkoholowej w czasie oddestylowywania alkoholu. Dodatek pożywek mineralnych, fosforowo-azotowych jest naturalnie bardzo znaczny w tych fermentacjach dla utrzymania koniecznego bilansu komórek drobnoustrojów i równowagi białka i związków fosforowych komórki mikroorganizmu.

Ciekawym problemem, rozwiązanym na razie laboratoryjnie, jest problem wykorzystania ługów posulfitowych drogą fermentacji na kwas itakonowy. Ten kwas (metylenobursztynowy) jest związkiem mającym podwójne wiązanie i używa się go do wyrobu mas plastycznych. Powstaje on jako produkt metabolizmu pleśni Aspergillus terreus; przy hodowli tej pleśni dodaje się do pożywki małej ilości melasy cukrowej, która stymuluje jej wzrost (zawarta w niej asparagina). Fermentację prowadzi się w specjalnych bębnach obrotowych, przy silnym przewietrzaniu, podpłynowo. Autor zwraca również uwagę na fakt, że pozostała po fermentacji masa mycelium jest silnie przetłuszczona i może być źródłem do otrzymywania tłuszczu drogą fermentacyjną.

W dalszym ciągu autor zwraca uwagę na możliwość wykorzystania ługów posulfitowych drogą fermentacji (technicznie zrealizowaną w USA) za pomocą drobnoustroju Lactobacillus pentosus na kwas mlekowy, Clostridium butylicum i Bacillus macerans na butanol-aceton i wreszcie za pomocą Rhodotorulla na tłuszcz; te ostatnie możliwości są badane w Szwecji.

Z. Eck.

Utlenianie cykloheksanolu

W artykule umieszczonym w „Chemicke Zvesti“ (1948) str. 84 - 6, L. Krasnec podaje ulepszoną metodę utleniania Cykloheksanolu do kw. adypinowego za pomocą HNO_3 i metawanadynianu amonowego jako katalizatora. Normalne utlenianie (podług Org. Synth. Vol. I 18 - 20) daje przy użyciu 50% HNO_3 (d = 1,32) w temp. 50 - 60°C i soli wanadowych ca 60% wydajności, przyczem czas reakcji jest długi, bo aż 6 — 8 godzin.

Ze względu na ważność kw. adypinowego i jego zastosowanie do wyrobu mas plastycznych typu poliamidów („nylony“ itp.) autor ulepszył metodę amerykańskich autorów, osiągając w czasie (utleniania) 1,5 godziny wyższe wydajności i czyściejszy produkt. Przy wykonywaniu reakcji utleniania należy przestrzegać: 1. Dodawanie cykloheksanolu musi być dostatecznie szybkie, a temperatura nie może przekroczyć 65°C. 2. mieszanie musi być bardzo intesywne.

Wykonanie: Do 10 l kolby okrągłodennej, szerokoszyjowej wlewa się 2800 ccm 50% HNO_3 i dodaje się się 3,5 g metawanadynianu amonowego. Szyję kolby zamyka się korkiem impregnowanym szkłem wodnym, w otworach korka umieszcza się chłodnicę zwrotną, rozdzielacz na 1000 ccm, termometr i mieszadło z zamknięciem rtęciowym (KPG „Jena“). Zawartość kolby ogrzewa się na łaźni wodnej do temp. 65.°C — z chwilą, gdy osiągnięto tę temperaturę, dodaje się odrazu 100 — 150 ccm cykloheksanolu z rozdzielacza i czeka do momentu wydzielenia się tlenków azotu. Temperatura wzrasta znacznie; w tym momencie odstawia się ogrzewanie i puszcza

silny strumień chłodzącej wody. Równocześnie z rozdzielacza dodaje się cykloheksanolu z taką szybkością, by utrzymać w kolbie ca 60°C i nie przekroczyć 65°C. Całą ilość użytego do reakcji cykloheksanolu (1080 ccm) wpuszcza się w przeciągu ca 1,5 godziny, mieszając z szybkością 700 — 1000 obr./min. Po skończonej reakcji ogrzewa się zawartość kolby do ustania wydzielania się gazów (tlenki azotu), kolbę zostawia się wraz z zawartością do ochłodzenia się, mieszając od czasu do czasu. Wydzielone kryształy odsącza się i przemywa lodowatą wodą, a następnie suszy w 80°C (najlepiej w suszarce próżniowej). Otrzymany kwas jest dostatecznie czysty, można go przekrystalizować z rozcieńczonego HNO_3. Wydajność ca 1215—1290 g (77 — 82%) suchego kwasu.

Cały proces trwa max. 2,5 godziny. Stosowany cykloheksanol był prod. technicznym o temp. wrz. 159 — 163°C. Przy użyciu do 5 g soli wanadu wydajność wynosi do 80%, przy większych ilościach katalizatora wydajności spadają i powstają kw. glutarowy i bursztynowy, które można wydzielić w postaci estrów metylowych z ługów pokrystalizacyjnych.

Z. Eck

Nowe środki redukcyjne

W „Chemicke Listy" 42(1948) 19 — 20 znajdujemy ciekawy artykuł o nowych środkach redukcyjnych (A. E. Finholt i współpr. J. Amer, Chem. Soc. 69(1947) 1199). Należy tu wodorek litu wzgl. wodorek litowo - glinowy, który powstaje w reakcji;

$$4LiH + AlCl_3 \xrightarrow{\text{eter}} LiAlH_4 + 3LiCl$$

Ten nowy produkt jest wybiorczym środkiem redukcyjnym, nie atakuje on podwójnych wiązań —C = C—. Dzięki temu można za pomocą tego związku otrzymać alkohole nienasycone z estrów odpowiednich kwasów nienasyconych. Można nim przeprowadzać aldehydy w alkohole; chlorki kwasowe, estry, bezwodniki dają z dużą wydajnością odpowiednie alkohole. Wyżej wymienione związki tworzą jako produkty pośrednie związki analogiczne do griniardowskich, które następnie rozkładane wodą dają alkohole np:

$$R_2CO + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH—R_2)_4 \xrightarrow{HOH} 4R—CH_2OH + Al(OH)_3 + LiOH$$

Zalety tego środka redukcyjnego są następujące: 1. rozpuszczalność w eterze, 2. redukcje zachodzą w temperaturze normalnej, 3. wielka trwałość w temperaturze pokojowej, 4. użycie na skalę techniczną nie wymaga specjalnej aparatury.

Dzięki temu związkowi w chemii nieorganicznej udało się łatwo otrzymać szereg związków trudno dostępnych i nowych np.

$$LiAlH_4 + SiCl_4 \xrightarrow{\text{eter}} LiCl + AlCl_3 + SiH_4$$

$$LiAlH_4 + Zn(CH_3)_2 \xrightarrow{\text{eter}} LiAl(CH_3)_2H_2 + ZnH_2$$

W analogiczny sposób otrzymano też wodorek berylu BeH_2.

Z. Eck

FRANCJA

Rzut oka na światowy przemysł chemiczny

(„Chimie et Industrie" — marzec 1948 r.)

Światowa produkcja przemysłu chemicznego osiągnęła podczas wojny wysokość — nieprawdopodobną w 1938 r. Największym światowym producentem, konsumentem i importerem produktów chemicznych są Stany Zjednoczone, drugie miejsce zajmuje Wielka Brytania, trzecie Francja. Położenie przemysłu niemieckiego, zniszczonego po klęsce militarnej, zaczyna się, niestety, poprawiać, na rynku międzynarodowym pod naciskiem Ameryki. Szwajcaria, Szwecja, Hiszpania i Włochy, jako kraje neutralne, zwiększyły bardzo swoją produkcję w czasie działań wojennych. Zwiększyła się również produkcja

i polepszyło położenie na rynku międzynarodowym krajów imperium brytyjskiego: Kanady, Australii, Nowej Zelandii, Unii Południowo - Afrykańskiej. Na półkuli zachodniej duży postęp w przemyśle chemicznym można zauważyć w Meksyku, Argentynie, Brazylii i Kolumbii.

Stany Zjednoczone.

W ciągu pierwszego półrocza 1947 r. eksport produktów chemicznych i pokrewnych w USA osiągnął sumę 437 milionów dolarów, co stanowi dwa razy więcej, niż przez cały rok 1939. Eksport w drugim półroczu nie zmniejszył się, osiągnął więc prawdopodobnie sumę ca. miliard dolarów, co przewyższa największe dane liczbowe z okresu wojny. Do tak silnego wzrostu eksportu przyczyniła się bez wątpienia działalność placówek UNRRA, które dostarczyły Europie produktów farmaceutycznych za 92,6 milj. dol., specyfików chem. za 75,4 mil. dol., produktów przemysłowych chem. za 70,8 milj. dol. i węglopochodnych za 60 milj. dol.

Wszystkie części świata dostarczały Stanom Zjednoczonym surowców oraz własnych wyrobów. USA. nie tylko zachowały swoją przedwojenną pozycję największego importera produktów chemicznych, ale ją jeszcze wzmocniły. W ciągu pierwszego półrocza 1947 r. wartość importu wyniosła ok. 143 milj. dol. Poza krajami europejskimi największym dostawcą Stanów Zjednoczonych była Kanada.

Wielka Brytania.

W okresie działań wojennych brytyjski przemysł chemiczny przyczynił się poważnie do zwycięstwa, dostarczając olbrzymich ilości produktów chemicznych, niezbędnych dla armii. Przestawienie mało zniszczonych przez wojnę fabryk na produkcję pokojową odbyło się dość powolnie wskutek opóźnionej dostawy wyposażenia zakładów, niezbędnego do rozwoju produkcji, oraz braku węgla, szczególnie w II połowie 1946 r. Przy zaopatrzeniu w surowce rząd obecny daje pierwszeństwo produkcji przeznaczonej na eksport, na niekorzyść zakładów pracujących dla rynku wewnętrznego.

„Przedmioty eksportu", zatwierdzone przez sir Stofforda Crippsa dla przemysłu chemicznego, osiągają wartość Ł 6.850.000 na miesiąc do końca pierwszego półrocza 1948 r., następnie zaś 7,5 miliona Ł miesięcznie, co odpowiada wzrostowi 88% i 106% w stosunku do eksportu w 1938 r.

Największą i najpotężniejszą firmą angielską jest po dawnemu ICI. (Imperial Chemical Industries) — wydaje ona poważne sumy na prace badawcze, zaś jej program ekspansji jest bardzo szeroki. Odbiorcami brytyjskiego przemysłu chemicznego są kraje imperium z Indiami na czele (import indyjski w I półroczu 1947 r. wyniósł Ł 4.412.000).

Belgia.

Belgijski przemysł chemiczny, prawie nie uszkodzony podczas wojny, odrodził się szybciej, niż przemysły innych krajów okupowanych przez Niemcy. Najważniejszy koncern, „Union Chimique belge", nie mógł jeszcze rozwinąć pełnej działalności wskutek braku surowców i węgla. Większa część zakładów „Produits Chimiques de Tessenderloo" została już całkowicie uruchomiona w 1946 r.

Czechosłowacja.

Przemysł Czechosłowacki należy do najmocniej i najwszechstronniej rozwiniętych przemysłów Europy, został on upaństwowiony w 1945 r. Z dziesięciu wielkich przedsiębiorstw, podległych Państwowemu Centralnemu Zarządowi w Pradze (Ceskoslovenske Chemicke Zavody), sześć znajduje się w Czechach i na Morawach, cztery—w Słowacji. Inwestycje w przemyśle osiągnęły sumę 57,6 miliarda fr. fr., dochód w ramach planu dwuletniego (47 — 48 r.) ma wynosić 8,4 miliarda fr. fr. Eksport w okresie 1946—47 r. rozwijał się w sposób zadawalający. Czechosłowacja nawiązała ponownie kontakty handlowe ze Szwajcarią, Francją, Polską, Szwecją, Jugosławią, Austrią, Holandią, Danią, Węgrami, Norwegią, Belgią itp. Zdobyto nowe rynki zagraniczne (Austria, Argentyna). Jedne z największych w Europie, Zakłady Stalinowskie w Horni Litvinov (Czechy) produkują płynne paliwa motorowe, mieszanki fenol - krezol, butan, propan, garbniki, zmiękczacze, nawozy azotowe, siarczan amonu itp.

Holandia.

Holenderski Przemysł Chemiczny, stojący dosyć wysoko w 1939 r., uległ silnemu zniszczeniu w okresie działań wojennych (np. Zakłady w Sluiskil, 1/3 produkcji nawozów sztucznych). Mimo to eksport produktów przemysłu chemicznego i pokrewnych osiągnął w 1946 r. sumę 1,2 miliarda fr. fr. Przemysł chemiczny zajmuje pierwsze miejsce w planach inwestycyjnych rządu holenderskiego.

Szwecja.

Wojna stworzyła warunki sprzyjające rozwojowi szwedzkiego przemysłu chemicznego. Obecna wartość produkcji przekracza przedwojenną, wynoszącą ca 9 miliardów fr.

Szwecja wykorzystuje jako surowiec swoje bogate zasoby leśne: wytwarza szereg środków wybuchowych i materiałów wojennych (Zakłady Bofors A. B.). Zakłady Mo och Domsjo A. B. rozwinęły bogatą i ważną produkcję pochodnych celulozy. Rozrosła się ogromnie produkcja nawozów sztucznych i wyrobów farmaceutycznych, dobrze się zapowiada rozwój przemysłu tłuszczowego.

Szwajcaria.

Szwajcaria odgrywa ważną rolę w dziedzinie produkcji barwników i środków farmaceutycznych. Podczas wojny eksportowała je do wszystkich dostępnych krajów. Szwajcarski przemysł chemiczny wyszedł z wojny w świetnych warunkach, wszystkie Towarzystwa Chemiczne sygnalizują duże dywidendy. Obecnie wszystkie wysiłki są skierowane na zaopatrzenie rynku wewnętrznego i prace badawcze. Wielka ilość prac poświęcona jest nowym środkom leczniczym i owadobójczym. W 1946 r. wszystkie fabryki szwajcarskie były w pełnym biegu i Szwajcaria była zaliczana do grupy 10 państw przodujących w dziedzinie przemysłu chemicznego. Produkcja preparatów leczniczych, przemysłowych i barwników była oceniana na 16,8 miliarda fr. fr., tj. dwa razy więcej, niż w 1945 r. i o wiele wyżej, niż przed wojną. Przemysł szwajcarski korzysta z zaniku konkurencji niemieckiej.

Włochy.

Szkody wojenne we Włoszech są mniejsze, niż przypuszczano. Produkcja przemysłu chemicznego jest ograniczona raczej przez brak surowców, niż przez zniszczenie fabryk, i nie przekroczyła w 1945 r. 20% wartości przedwojennej, obecnie zaś dochodzi do 40—45%. Dominuje na rynku tow. Montecatini (Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica), które uruchomiło 110 fabryk z posiadanych 146, zatrudniając 47000 osób (przed wojną 57000). W marcu 1946 r. produkcja jego osiągnęła 70% normy przedwojennej.

Z. S. R. R.

Podczas wojny liczne ośrodki przemysłu radzieckiego zostały całkowicie zniszczone, lub uszkodzone i produkcja chemiczna (według danych oficjalnych), obniżyła się, jak następuje: azotu do 50%, kw. siarkowego do 77%, sody do 83%, barwników do 88%. Te wielkie straty na zachodzie kraju dały impuls do odbudowy i ponownego rozwoju radzieckiego przemysłu na Uralu i w okręgu moskiewskim. Zbudowano i powiększono szereg fabryk synt. amoniaku, kwasu siarkowego i azotowego, superfosfatu, fosforanu amonu, saletry amonowej, saletry sodowej, węgliku wapnia, cjanamidu (azotniaku), farb i lakierów, mas plastycznych itp.

Przemysł chemiczny gra główną rolę w przyszłych planach ekonomicznych ZSRR. Połowa kapitału inwestycyjnego dla przemysłu chemicznego jest przeznaczona na rozbudowę przemysłu nawozów sztucznych, plan przewiduje ogromny rozwój produkcji superfosfatu (wzrost o 100%), kwasu azotowego (80%), nawozów potasowych (30%). Produkcja barwników, sody kaustycznej i kalcynowanej oraz produktów farmaceutycznych będzie także bardzo powiększona.

Niemcy. (Strefa Amerykańska).

Według oficjalnych raportów Amerykańskiego Urzędu Handlu Międzynarodowego powojenny rozwój przemysłu niemieckiego w strefie amerykańskiej został zahamowany na wiosnę 1947 r. przez brak węgla.

Wywołało to spadek produkcji z 53% (w stosunku do 1936 r.) w maju, do 45% w czerwcu. Ostatni plan przemysłowy przewiduje dla przemysłu chemicznego poziom z 1946 r., t.j. o 42% więcej, niż według dawnych propozycji. W przemyśle organicznym i nieorganicznym ma być osiągnięty poziom przedwojenny.

Węgry.

Węgierski Przemysł Chemiczny odgrywa ważną rolę w odbudowie ekonomicznej i przemysłowej kraju. Według planu trzyletniego produkcja ma osiągnąć 142% w stosunku do danych przedwojennych. W 1946 r. przemysł chemiczny był jedyną gałęzią przemysłu, która przekroczyła liczby z 1938 r. pod względem produkcji i zdolności produkcyjnej.

Wielka fabrykacja związków azotowych Peti rozwija się nadal w szybkim tempie.

Kraje bałkańskie.

Przemysł chemiczny Rumunii i Grecji wykazuje tendencje rozwojowe. W 1939 r. wartość produkcji przemysłu chemicznego w Grecji wynosiła ok. 2,4 miliarda fr. fr. Obecnie przemysł ten mocno ucierpiał na skutek niepewnej sytuacji politycznej, braku surowców i aparatury oraz spekulacji istniejącemi remanentami. Rumunia posiadała w 1938 roku 233 fabryki. Zakłady „Marasesti Urinale Solvay", „Azote", „Phoenix" były już przed wojną dużemi i solidnemi przedsiębiorstwami. Obecny handel zagraniczny Rumunii polega wyłącznie na tranzakcjach wymiany.

Jugosławia chce być niezależną od importu i usiłuje stworzyć własny przemysł. Plan inwestycyjny przewiduje 940 milionów dolarów na rozbudowę przemysłu nawozów sztucznych (w 1951 r. wg. planu produkcja wyniesie 350.000 t.) i włókien sztucznych (w 1951 r. — 21.000 t.). Rozwój przemysłu koksochemicznego pozwoli na stworzenie przemysłu barwników, mas plastycznych itp.

Nowy pięcioletni plan turecki przewiduje znaczne uprzemysłowienie kraju, jednak przemysł chemiczny będzie prawdopodobnie w dalszym ciągu zależał od zagranicznych kredytów i inwestycji.

Australia.

Australijski przemysł chemiczny rozwinął się ogromnie podczas wojny, gdyż wobec trudności importu musiał pokryć zwiększone zapotrzebowanie krajowe we własnym zakresie. Australia posiada dość szeroki wachlarz produkcji, nie może się jednak obyć bez importu (zarówno surowców jak i gotowych produktów). Głównymi dostawcami są Wielka Brytania i USA.

Kanada.

Od 1943 r. kanadyjski przemysł chemiczny zajmuje siódme miejsce w statystyce światowej. Liczba fabryk wzrosła z 808 w 1939 r. do 960 w 1946. Produkcja materiałów wybuchowych i innych, niezbędnych dla celów wojny wyniosła w 1943 r. 765 milionów dolarów, tj. prawie 4 razy więcej, niż w 1938 r. Wartość produkcji w 1946 r. (bez materiałów wybuchowych i wojennych) wynosiła 356 milionów dolarów, tj. trochę mniej niż w 1944/5 i trochę więcej, niż w 1939 r. (najlepszym przedwojennym). Towarzystwo Canadian Industries Limited posiada 27 fabryk i zarządza blisko połową przemysłu chemicznego całego kraju. Normalnie import Kanady przewyższał eksport, w czasie wojny sytuacja się zmieniła, od 1946 r. zaś wraca przedwojenny stan rzeczy. Największym odbiorcą i dostawcą Kanady są Stany Zjednoczone.

Nowa Zelandia.

Między 1941 a 1945 r. zbudowano w Nowej Zelandii dwadzieścia nowych fabryk. Wachlarz produkcji jest dość szeroki, ale żadnego produktu nie wytwarzają w dużych ilościach. Najważniejszymi artykułami importowymi są: siarka i nawozy sztuczne, największym dostawcą USA.

Unia Południowo-Afrykańska.

Południowo - Afrykańska produkcja chemiczna podwoiła się w okresie 1939—1944 r.; w 1943—44 r. osiągnęła ona wartość 13,8 miliarda fr. fr. Mimo to produkcja zależy jeszcze w pewnym stopniu od importu, którego wartość w 1945 r. wynosiła 3 miliardy fr. Angielskie Towarzystwo I.C.I. przewiduje zainwestowanie 3 milionów funtów szterlingów na rozbudowę i stworzenie nowych fabryk w Południowej Afryce; inne ugrupowania chemiczne mają analogiczne zamiary.

Chiny.

Chiński przemysł chemiczny ucierpiał mocno wskutek długotrwałej wojny domowej. Na północo-wschodzie uruchomiono 21 fabryk chemicznych. Według statystyki chińskiego Ministerstwa Informacji, ogłoszonej w roku ubiegłym, w 1942 r. było w Chinach nieokupowanych 826 fabryk chemicznych o kapitale 560 milionów dolarów i 36.000 osób zatrudnionych.

Japonia.

Japonia przestała należeć do 10 przodujących państw w dziedzinie produkcji chemicznej; w 1946 r. produkcja ta osiągnęła 37% przedwojennej. Stworzony przez japońskie ministerstwo przemysłu i handlu Komitet Techniczny ma na celu odbudowę i modernizację przemysłu. Poświęca on wiele wysiłków rozwojowi przemysłu nawozów sztucznych.

Republiki Ameryki Środkowej.

W tych krajach rolniczych produkcja chemiczna polega głównie na wytwarzaniu mydeł. Przemysł bananowy zużywa duże ilości siarczanu miedzi. Republika Kuba jest szóstym co do wielkości importerem amerykańskim. Głównym dostawcą są Stany Zjednoczone.

Meksyk importuje dwie trzecie swego zapotrzebowania na produkty chemiczne. Istnieje jednak w tym kraju koło 100 fabryk chemicznych, zbudowanych od 1942 r. Wartość produkcji w 1945 r. była 10 razy większa, niż w 1940 r. Przed wojną rynkiem rządziły Niemcy; obecnie opanowały go Stany Zjednoczone.

Republiki Południowo-Amerykańskie.

Przemysł chemiczny Argentyny, Brazylii, Peru i Urugwaju rozwinął się ogromnie w ciągu ostatnich lat. Kraje te starają się wykorzystać naturalne źródła surowców np. chilijski przemysł azotanów, argentyński przemysł winianów itp.

Duży import tych krajów pochodzi z USA.

Z. R.

SZWAJCARIA

Nowa synteza prowitaminy D_3

(7 — dehydrocholesteryny).

W Schw. Apoth. Ztg 85(1947) 729 jest referowana niezmiernie ciekawa praca francuskich chemików, która udostępnia produkcję witaminy przeciwkrzywicznej, naturalnej, D_3 na skalę techniczną.

Większość preparatów handlowych dziś używanych zawiera jako produkt witaminę D_2, która powstaje przez naświetlanie ergosterolu. Naturalna witamina przeciwkrzywiczna D_3, powstaje przez naświetlanie dehydrocholesteryny (lub tranu). Synteza dehydrocholesteryny nie miała praktycznego znaczenia, gdyż 7 - dehydrocholesteryna była otrzymywana ze znikomą wydajnością. W referowanej pracy podano metodę syntezy 7 - dehydrocholesteryny z wydajnością ok. 40%.

Metoda syntezy polega w ogólnym zarysie na następujących stadiach:

1. Cholesterynę poddaje się acetylowaniu, octan bromuje się przez gotowanie z N - bromosukcinimidem przy równoczesnym naświetlaniu lampą rtęciową.

2. Bromowany ester cholesteryny traktuje się dwuetyloanilną; powstaje wtedy, przy równoczesnym odszczepieniu HBr, mieszanina octanów dehydrocholesteryn. Z tej mieszaniny przez frakcjowaną krystalizację można otrzymać octan 7 - dehydrocholesteryny.

Po zmydleniu estru otrzymuje się 7 - dehydrocholesterynę, która, naświetlana promieniami ultrafioletowymi, daje witaminę D_3 z wydajnością 46%-wą.

Z. Eck.

Lewulinian wapnia

W Schw. Apotheker Ztg. 85(1947) 729 — 30 podano przegląd ostatnich zdobyczy na polu stosowania soli wapniowych dla celów terapeutycznych. Jako źródła jonów $Ca^{\cdot\cdot}$ dla organizmów stosowano początkowo chlorek i fosforan wapnia, które w 1927 r. zostały wyparte przez glukonian wapnia. Rozpuszczalność tego ostatniego związku w wodzie jest stosunkowo mała ca 5% i często w injekcjach gotowych występują straty (mimo stosowania jako dodatku np. kwasu galaktoglukuronowego, który podwyższa rozpuszczalność do 10%).

W 1931 r. w Ameryce zaczęto próby kliniczne z kwasem lewulinowym (gamma - keto - n - walerianowy), który powstaje w du-

żych ilościach przy ogrzewaniu cukrów (heksoz) z silnym kwasem solnym (np. z fruktozy, galaktozy, cukru gronowego itp). Kwas ten jest substancją krystaliczną o t.t. 37°C i daje się destylować bez rozkładu (t. wrz. ca 250°). Jego sól wapniowa:

$$(CH_3 — CO — CH_2CH_2COO)_2 Ca \cdot 2H_2O$$

jest łatwo rozpuszczalna w wodzie i można z niej robić roztwory o koncentracji 50%. Stwierdzono, że roztwory 25% są b. trwałe przy sterylizacji w 100°C i mają pH 7 — 8.

Kliniczne badania wykazały, że lewulinian wapniowy nie jest toksyczny, ani też nie wywołuje żadnych ubocznych działań przy stosowaniu w formie zastrzyków. Praktyczna zawartość Ca wynosi 13,33% (teoretycznie 13,9%), podczas gdy w wypadku glukonianu ilość Ca jest znacznie niższa (9%). Z tego względu mniejsze dawki tego preparatu wystarczą do wprowadzenia odpowiednich ilości Ca do organizmu, przez injekcję lub doustnie. Substancja ta ma przyjemny smak i nie przypomina niczym smaku wapnia.

„The Council on Pharmacy and Chemistry" uznała ten środek, wprowadzając go do rocznego spisu (1947) wydawanego pod nazwą „New and Nonofficial Remedies" jako środek do injekcyj.

Z. Eck.

Kwas fumarowy

Według doniesień amerykańskich (ref. Schw. Apoth. Ztg. 85(1947) 853), kwas fumarowy został uznany jako pełnowartościowy środek zastępczy kwasu winowego dla celów spożywczych, farmaceutycznych itp.

Dwuletnie doświadczenia, przeprowadzane na świnkach morskich, szczurach, jak również badania kliniczne na ludziach wykazały, że nie wywołuje on żadnych zmian w organizmach żyjących i nie jest toksyczny. Odnosi się to również do jego soli i pochodnych.

Ze względu na łatwą dostępność tego kwasu (drogą fermentacyjną), środek ten znajdzie napewno wszechstronne zastosowanie praktyczne.

Z. Eck.

U. S. A.

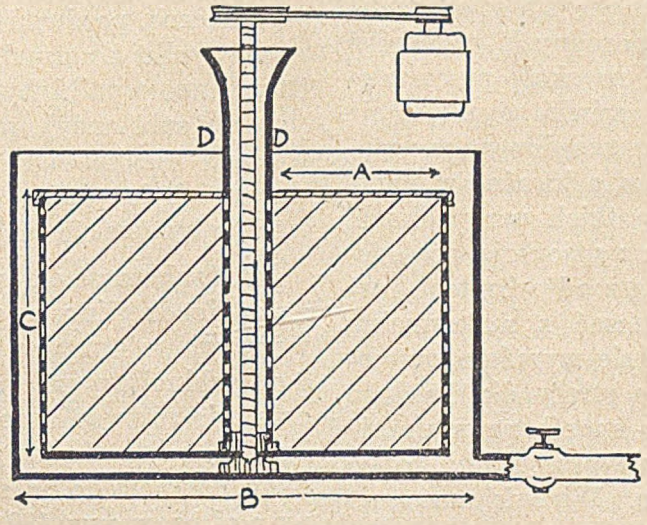
Odśrodkowa chromatografia w przemyśle

(Peter P. Hopf „Ind. Eng. Chem." 39 (1947) 938-40).

Zastosowanie chromatografii w przemyśle hamowane było dotychczas wysokimi kosztami budowy wież adsorbcyjnych, oraz utrudnioną kontrolą tego procesu. Ta pomysłowa i bardzo wartościowa metoda wyodrębniania substancyj jest w pewnych wypadkach niezastąpiona. Pewnym ulepszeniem chromatografii na skalę techniczną było wprowadzenie tzw. „krążka" chromatograficznego do wyodrębnienia penicyliny. Działanie jego jest analogiczne do działania pojedyńczej płyty, czy komory prasy filtracyjnej. Technikę tę, aczkolwiek bardzo elegancką, można stosować tylko w wypadku wartościowych preparatów, które otrzymuje się we względnie małych ilościach, gdyż jest ona kosztowna. Główną przeszkodą wprowadzenia chromatografii do celów ogólnego użytku w przemyśle są wysokie koszta budowy, duże wymagania przestrzenne i trudności kontroli procesu.

Nowy, zaproponowany przez autora typ konstrukcji urządzenia do chromatografii, ma na celu jej upowszechnienie w skali przemysłowej i przystosowania do operowania dużymi ilościami substancyj. W urządzeniu tym, nazwanym przez autora „chromatofugą", wykorzystuje się adsobcję w kierunku promieniowym (odśrodkowym), a nie podłużnym jak w normalnych wieżach chromatograficznych. Przepływ cieczy od środka do obwodu jest wspomagany przez siłę odśrodkową, pozwala to na osiągnięcie większej szybkości przepływu i dokładniejsze rozdzielenie stref. Chromatofuga pozwala na duże

oszczędności czasu, pracy i przestrzeni, oraz na operowanie wielkimi ilościami materiałów. Urządzenie to przedstawia rysunek:



Składa się ono w zasadzie z cylindrycznego bębna, do którego wprowadza się płyn przez oś, po czym płyn przechodzi do obwodu. Naczynie cylindryczne (lub szereg naczyń) o odpowiedniej średnicy i wysokości posiada wewnętrzną ścianę perforowaną i wyłożoną od wewnątrz płótnem filtracyjnym. Ta środkowa rura jest przewodem zasilającym. Całość jest umieszczona w odpowiednim naczyniu, zaopatrzonym w odpływ w pobliżu dna. Dno rury zasilającej może być otwarte lub zamknięte (w wypadku zawracania). Zbudowano urządzenia: w skali laboratoryjnej i fabrycznej; w pierwszym przypadku aparat był wykonany z miedzi i miał ścianę z siatki mosiężnej 6 mm. Wymiary projektu podanego na rysunku były następujące: Średnica rury zasilającej wynosiła 2,5 cm, promień „A" naczynia z substancją adsorbującą — 30 cm. Zewnętrzne naczynie „B" było garnkiem miedzianym średnicy 70 cm. Wysokość pierścienia adsorbującego 10 cm. Wszystkie połączenia były lutowane. Aparat poruszano 1-no konnym silnikiem, który oddzielono od aparatu osłoną (ekranem) cynową, poprzez którą przeprowadzono pas w ten sposób, by otwór był jak najmniejszy. W większym urządzeniu zastosowano silnik nieiskrzący, mimo to pas napędowy był dostatecznie długi z uwagi na łatwo palne rozpuszczalniki jakie stosuje się w chromatografii. To urządzenie techniczne było przerobione z wirówki, używanej do suszenia kryształów. Naczynie zewnętrzne było zaopatrzone w przykrywę szczelnie przylegającą, złożoną z dwu połówek przytwierdzonych za pomocą zawiasów do płaszcza zewnętrznego. Aby uchronić się od ewentualnego iskrzenia wskutek tarcia o rurę zasilającą, zastosowano dławik wypełniony grafitem i azbestem w „D". W aparacie fabrycznym rura zasilająca miała Ø 15 cm, promień naczynia z substancją adsorbującą 125 cm, a jej wysokość 80 cm. Siła odśrodkowa wspomaga nie tylko przepływ, ale ma wpływ na rozmieszczenie substancji adsorbującej jak również i płynu względem substancji adsorbującej. Wpływ tej siły odśrodkowej daje jasny rozdział stref adsorbcyjnych, oraz, (w porównaniu z istniejącymi typami urządzeń) maksimum korzyści jeśli chodzi o szybkość, przestrzeń i wydajność adsorbcyjną. Nazwę autora „chromatofuga" w języku polskim można spopularyzować jako „wirówka chromatograficzna".

Szybkość przepływu cieczy przez warstwę adsorbującą może być dostrajana w wąskich granicach przez zmianę szybkości obrotów krążka w celu osiągnięcia optymalnego rozdziału substancyj. Szybkość ta nie powinna spaść poniżej minimum, koniecznego dla zapewnienia równomiernego rozmieszczenia ciśnienia. Jeżeli cylinder wirówki jest napełniony substancją adsorbującą, to wirowanie przed puszczeniem płynu powoduje automatycznie wyważenie się wirówki, przez jej przemieszczenie. Urządzenie to może pracować również jako nieruchome szczególnie wtedy, gdy szybkość absorbcji jest bardzo mała ze względu na małe powinowactwo substancji adsorbowanej do adsorbenta. Przy użyciu wirówki, jako nieruchomego urządzenia, podaje

się płyn, jak poprzednio, tylko pod ciśnieniem.

Możliwości zastosowania wirówki chromatograficznej są bardzo duże i wszechstronne. Urządzenie takie nadaje się z powodzeniem do rozwiązywania różnorodnych zagadnień rozdzielań i oczyszczań na skalę przemysłową. Krążek (wirnik) wirówki wypełnia się substancją o charakterze zasadowym w przypadku adsorbcji kwasów, a kwaśną w przypadku zasad. We wszystkich przypadkach, gdy mamy do czynienia z adsorbcją, powodowaną reakcją chemiczną z adsorbentem, roztwory można przepuszczać z maksymalną szybkością i otrzymuje się wyraźnie zarysowane, koliste, statyczne strefy dla każdego składnika. Strefy w ten sposób powstałe nie mogły być wymyte i nie przesuwały się po dodaniu rozpuszczalnika. Wirówki można po kilka łączyć w szereg, co pozwala na otrzymywanie np. na jednej z wirówek tylko jednego z użytych do oddzielenia składników. Ostateczne oddzielenie pojedyńczych stref czystych składników przeprowadza się znanym sposobem. Po zdjęciu wieka z naczynia z substancją adsorbującą pojedyńcze strefy można wybrać ręką lub za pomocą dającej się kształtować półokrągłej łopatki. Przy dużej ilości substancji jedyną metodą w obecnych warunkach jest wymycie (elucja) za pomocą rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik należy przepuścić przez wirówkę chromatograficzną w ten sam sposób, jak uprzednio roztwór; tzn. pod wpływem wirowania lub statycznie przy pomocy nadciśnienia.

Przy pomocy opisanego urządzenia autor dokonał szeregu prób na skalę laboratoryjną i techniczną, porównując równocześnie otrzymane wyniki z normalną metodą kolumnową. Otrzymane wyniki były identyczne dla tych samych substancyj, przy czym w wypadku wirówki chromatograficznej rozgraniczenie warstw było dużo jaśniejsze. Kolejność warstw była także zachowana.

Jako subsancje chłonne stosowano aktywowany tlenek glinu, węglan baru, węgiel aktywowany, mieszaniny 75% Al_2O_3 i 25% 8-oksychinoliny używano w wypadku rozdzielenia roztworów soli wanadu, niklu i cynku. Np. użyto tlenku glinu do oczyszczenia oleju rycynowego na skalę techniczną. Ciemny olej rycynowy (82% trójrycynianu glicerolu), zawierający kwas rycynowy dwuhydroksy stearynowy i zanieczyszczenia koloidalne wysuszono dokładnie i przepuszczono przez wirówkę chromatograficzną z szybkością 500 litrów na 1,5 godziny, dodając nieco suchego eteru w celu zmniejszenia lepkości i ułatwienia przepływu. Substancja eulowana zawierała ilościowo czysty, bezbarwny i obojętny olej rącznikowy. Olej był osadzony luźno w warstwie najbardziej zewnętrznej, strefy innych składników były również b. wyraźne.

J. L.

Kwas foliowy

Występuje jako jeden z zasadniczych składników antyleukamicznej witaminy M (grupa witamin B występująca w drożdżach). Lecznicze jego znaczenie występuje dopiero w silnych dawkach i ma działanie podobne do wyciągu wątroby w wypadku anemii złośliwej i makrocytarnej. Kwas foliowy ma głęboko sięgający wpływ na procesy trawienia u dorosłych. Takie same wyniki jak z kwasem foliowym otrzymano przy terapii ksantopterynowej, tym zadziwiającym barwnikiem skrzydeł motyli W wypadku badań zawartości kwasu foliowego w produktach używa się jako testu — jego wpływu na rozmnażanie się drobnoustrojów Lactobacillus casei lub Streptococcus lactis — drogą pomiaru zmętnienia (nefelometrycznie). O. E. Olsen, R. H. Burris, C. A. Elvehjen (ref. Chem. Abstr. 41(1947)5642) podają zawartości kwasu foliowego w niektórych produktach i środkach spożywczych.

1. Bardzo wysoką zawartość kw. foliowego znaleziono w ciemno - zielonych liściach jarzyn liściastych i wątrobie.
2. Wysoką w świeżych jarzynach, kalafiorach i nerkach.
3. Średnią w wołowinie, cielęcinie, produktach z pszenicy (suche śniadania).
4. Niską w jarzynach korzennych, ogórkach. pomidorach, jasno - zielonych jarzynach liściastych, bananach, mięsie wieprzowym, szynce, baraninie, serze, mleku i wielu konserwach.

Z. Eck.

Fotouczulenie chloru

(W. T. Anderson Ind. Eng. Chem. 39(1947)844)

Chlorowanie katalizowane działaniem światła jest znane od wielu lat. Dopiero w ostatnich czasach zanotowano w tej dziedzinie znaczny rozwój, który doprowadził do wyprodukowania ulepszonych źródeł światła. Ten postęp w dziedzinie produkcji źródeł światła umożliwia zastosowanie wartościowej metody chlorowania na skalę techniczną. Obecnie dostępne lampy rtęciowe zawierają oprócz rtęci gaz szlachetny, który ułatwia startowanie; nowe lampy nie są tak kruche jak dawnego typu, są bardziej trwałe w działaniu i dzielność ich może dochodzić do kilku kilowatów.

Chlor gazowy absorbuje większą część widma widzialnego i nadfiołkowego od 4875 A — 2500 A, a rezultatem tej adsorbcji jest dyssocjacja drobiny chloru. Ponieważ wysokoprężny łuk rtęciowo-kwarcowy daje intensywne promieniowanie w tych granicach, jest więc odpowiednim źródłem promieniowania uczulającego.

Wstępne doświadczenia wykonano w emaliowanej komorze reakcyjnej typu kotła z lampą kształtu cylindrycznej rurki, długości 20 cali; osadzono ją wewnątrz dwóch współśrodkowych rurek ze szkła, przepuszczającego światło nadfiołkowe. Temperaturę kontrolowano przy pomocy prądu powietrza między dwiema rurkami. Studiowano chlorowanie naftalenu w temperaturze 160 — 200°C i po uporaniu się z trudnościami, spowodowanymi zwęglaniem się i niecałkowitym wymieszaniem się ciał reagujących, osiągnięto ośmiokrotnie wyższe wydajności w stosunku do wcześniej znanych metod produkcji. Podobne ulepszenia osiągnięto i w innych reakcjach, takich, jak chlorowanie parafin rozpuszczonych w czterochlorku węgla. Dalsze rozważania nasunęły myśl, że wydajność w stosunku do zużytej energii powinna ulec dalszemu jeszcze zwiększeniu, gdyby ciała reagujące były w fazie pary. W tym celu dalsze doświadczenia przeprowadzono w naczyniach reakcyjnych ze szkła pyreksowego o zewnętrznej średnicy ca 13 cm; zawierało ono zamocowaną pionowo, wysokoprężną, rtęciowo-kwarcową lampę łukową Hanovia typ LL o efektywnej długości łuku 12 cali. Komora reakcyjna była odległa o 2,5 cm od płaszcza lampy, a kontrolę temperatury i wyeliminowanie niepożądanego wpływu promieniowania podczerwonego osiągnięto przez 1 cm warstwę krążącej wody. Komory takie można ustawiać szeregowo: wyeliminowanie części metalicznych w zestawie aparatury upraszcza problem korozji.

Przestudiowano chlorowanie trans-1,2-dwuchloroetylenu do 1, 1, 2, 2-czterochloro etanu, gdyż te ciała reagujące można było łatwo wprowadzić w formie pary. Od góry naczynia wprowadzano trans-dwuchloroetylen o temperaturze 80°C i lekki nadmiar chloru ogrzanego do 50°. Reakcja była bardzo żywa i ca 17 g 1,1,2,2-czterochloro etanu wypływało w sekundzie ze spodu naczynia. Próby zastosowania różnych filtrów wykazały, że reakcja łańcuchowa była głównie pobudzana przez promieniowanie w granicach 3340 A do 4358 A.

Aparaty te (budowane przez firmę Hanovia) można stosować w szeregu, jeżeli jest pożądana dłuższa droga reakcji. Były one również z powodzeniem stosowane do fotosyntezy witaminu D_2. Te urządzenia znajdą prawdopodobnie zastosowanie do reakcji w fazie płyn - para.

Z. Eck.

Z. S. R. R.

Przegląd prac chemicznych instytutów badawczych w Z.S.R.R.

(„Chimiczeskaja promyszlennost" Nr 12)

Instytut fizyko-chemiczny im. L. J. Karpowa prowadzi badania w następujących kierunkach:

1. Budowa materii.
2. Kinetyka chemiczna i kataliza.
3. Związki wysokocząsteczkowe.
4. Zjawiska powierzchniowe i elektrochemia.
5. Zasady fizyko-chemiczne procesów technologicznych.

W okresie 1920 — 1947 opublikowano ok. 1500 prac, w tej liczbie opracowano kilka-

dziesiąt nowych metod, wg. których uruchomiono nowe oddziały produkcyjne, bądź też całe fabryki. Instytut Chemii Stosowanej, którego głównym zadaniem jest rozpracowywanie metod produkcji, opartych na krajowych surowcach, posiada fabrykę doświadczalną, przeznaczoną do sprawdzania metod laboratoryjnych oraz szkolenia kadr przyszłych pracowników. Jeden z działów tego instytutu zajmuje się dobieraniem i badaniem chemicznej odporności tworzyw, stosowanych w przemyśle chemicznym oraz opracowuje automatyczne i półautomatyczne metody kontroli procesów.

Państwowy Instytut Przemysłu Związków Azotowych opracowuje nowe metody i wykonuje całkowite projekty fabryk. Zajmuje się również szkoleniem pracowników naukowo-badawczych i konstruktorów. Dużą uwagę poświęca wprowadzaniu do produkcji automatyzacji procesów oraz urządzeń sygnalizacyjnych i kontrolnych.

Instytut półproduktów organicznych i barwników im. K. E. Woroszyłowa wykazuje dużą aktywność w zakresie opracowywania metod produkcji nowych artykułów, poprawiania i ujednostajniania metod istniejących.

Obecnie położono nacisk na: zwiększenie asortymentu produktów, wprowadzanie procesów ciągłych oraz automatyzacji procesów chemicznych.

B. P.

Nowe pochodne cykloheksanonu

(Chimiczeskaja Promyszlennost 11(1946)30)

W dziale referatów z czasopism podaje fakt wypuszczenia przez przemysł USA nowych pochodnych cykloheksanonu na skalę techniczną, są to: epsilon-kaprolaktam, oksym-cykloheksanonu i nitro cykloheksanon.

Epsilon-kaprolaktam otrzymuje się w postaci ciała stałego względnie roztworu wodnego o zawartości 67—76% laktamu. Przez hydrolizę otrzymuje się z niego kwas epsilon - aminokapronowy, z którego produkuje się alfa, epsilon- dwuamino kapronowy kwas. Ten ostatni produkt używany jest jako pożywka w produkcji kultur drożdżowych, złożonych białek i żeli.

Produkt ma t. t. 68,5°C, t. wrz. 136 — 138°C, pH 4,0 — 6,0, jest rozpuszczalny w wodzie, acetonie, alkoholu, benzenie i chloroformie— słabo rozpuszcza się w czterochlorku węgla.

Oksym cykloheksanonu przedstawia się jako biała krystaliczna substancja p.t. 88,5°C, t. wrz. 206 — 210°C przy 760 mm Hg, 100 — 105°C przy 10 — 12 mm Hg; czystość 99,9%.

Nitro - cykloheksanonu używa się na wielką skalę jako rozpuszczalnika w przemyśle mas plastycznych, barwników, preparatów farmaceutycznych i emulsyj. T. wrz. 203 — 204°C w 760 mm Hg, 109°C w 40 mm, 94°C w 20 mm Hg, t. krzep. —34°C, c. wł. 1,0630.

Rozpuszcza się w wodzie w ilości 15% i miesza się z acetonem, alkoholem, benzenem, cykloheksanem, eterem i naftą.

Z. Eck

Katalityczna aktywność glinokrzemianów, a ich zdolność wymienna

(J. A. Bitepaż — „Żurnał Obszczej Chimii" t. XVII. Nr 2. (1947).

Glinokrzemiany należą do grupy katalizatorów, zdolnych do aktywowania wiązania C — C w organicznych związkach. Dzięki temu stosuje się je dla przeprowadzenia reakcyj polimeryzacji, izomeryzacji, alkilowania, katalitycznego krekingu i w szeregu innych reakcyj katalitycznych.

Mechanizm działania glinokrzemianów nie został dotychczas wyjaśniony.

Aby glinokrzemiany były zdolne deformować i rozrywać wiązania w cząsteczkach węglowodorów, nie wystarcza duża powierzchnia, zapewniająca wielką pojemność absorbcyjną glinokrzemianów. W równej mierze konieczne jest istnienie powierzchniowych chemicznych sił wartościowości, któreby działały na adsorbowane cząsteczki węglowodorów.

Działanie katalityczne glinokrzemianów jest analogiczne do działania $AlCl_3$. Mechanizm działania $AlCl_3$ w obecnym czasie został wyjaśniony. J. D. Heldman w publikacji o izomeryzacji i alkilowaniu wykazał, że reak-

cje te katalizuje kompleksowy anjon typu $AlCl_4$. Zdolność $AlCl_3$ tworzenia podobnego ujemnie naładowanego jonu została zauważona przez cały szereg autorów. Właśnie ten jon wywołuje deformację i rozerwanie wiązań w cząsteczkach węglowodorów, a działanie promotorów w reakcjach z $AlCl_3$ sprowadza się do tworzenia jonizowanego kompleksu typu R — $AlCl_4$', gdzie R może być H , Na , CH_3 i niektóre inne dodatnio naładowane grupy i atomy.

Autor rozpatruje kwasy i sole, posiadające katalityczną aktywność tego samego typu co i glinokrzemiany z ogólnego punktu widzenia.

Źródłem działania wszystkich tych substancyj jest kompleks składający się z ujemnie naładowanego rodnika, zdolnego do deformowania wiązania w obojętnych cząsteczkach węglowodorów i dodatnio naładowanej grupy lub atomu, które nie przeszkadzają przejawianiu się tych elektroujemnych właściwości i, być może, biorą w szeregu przypadków bezpośredni udział w reakcji.

Obecność ujemnego naboju w koloidalnych cząsteczkach glinu jest dawno znana. Uwarunkowana ona jest obecnością glinokrzemowych minerałów o niepełnej wzajemnej kompensacji sił wartościowości krystalicznej siatki. Kompensacja znajdującego się w nadmiarze naboju następuje z pomocą przychodzących z zewnątrz kationów metali alkalicznych, lub ziem alkalicznych. Kationy te zachowują znaczną ruchliwość, wyrażającą się w zdolności ich zamiany na inne kationy przy obróbce glinokrzemianu roztworem odpowiedniej soli. Zjawisko zamiany kationów w glinokrzemianach, tak zw. adsorbcja wymienna zbadana została przez J. Wignera, K.K. Gedroye'a, i innych. W pracach Hofmann'a oraz Filatowa S.S. stwierdzono, że dla glin, posiadających dobre własności ceramiczne lub bielące, charakterystyczna jest nie tylko absolutna ilość kationów w adsorbcyjnej warstwie, ale i ich rodzaj.

Naturalne gliny, zawierające kationy sodu i potasu są mało aktywne. Dla aktywacji ich wymagana jest obróbka kwasem, przy czym zachodzi wymiana kationów alkalicznych i ziem alkalicznych na kationy wodoru i glinu.

Zebrany przez I. A. Bitepaż materiał doświadczalny, dotyczący badań niektórych glin jako katalizatorów, pozwolił stwierdzić, że wszystkie **próbki glin, posiadające aktywność katalityczną zdolne są do wymiany kationów.**

Dla zbadania zależności pomiędzy zawartością w glinokrzemianach wymienno - adsorbowanych kationów sodu i wodoru i ich katalityczną aktywnością, przygotował J. A. Bitepaż sztuczny glinokrzemian. Posiadał on dużą zdolność wymienną i zawierał w charakterze kompensujących kationów tylko kationy sodu. Katalityczna aktywność tego glinokrzemianu była nieznaczna.

J. A. Bitepaż wykonał serię doświadczeń, usuwając stopniowo z glinokrzemianów kationy sodu i zamieniając je na kationy wodoru względnie K, Ba, Zn, Mg, NH_4 Al, Th. Katalityczną aktywność próbek przygotowanych badał w reakcji krekingu i uszlachetnienia benzyny. Przeprowadzone doświadczenia stwierdzają, że równorzędnie z kationem wodoru, taką samą aktywność posiadają kationy glinu i toru. Dość wyraźną aktywność obserwuje się jeszcze u magnezu i cynku, znacznie mniejszą u baru.

Całkowicie nieaktywne są kationy potasu i sodu.

Otrzymane przez Bitepaża dane potwierdziły jego przypuszczenie, że katalityczna aktywność glinokrzemianów związana jest z istnieniem na ich powierzchni ujemnego naboju, obecność i wielkość którego przejawia się w zjawiskach wymiennej adsorbcji.

Zjawianie się naboju w glinokrzemianach sztucznych objaśnia Bitepaż powstawaniem glinokrzemianowych kwasów lub ich soli przy wzajemnym działaniu związków krzemu i glinu w momencie otrzymywania osadu glinokrzemianu.

Zakłada on również powstawanie adsorbcyjnego kompleksu z ujemnie naładowanego zolu lub żelu wodorotlenku krzemu i dodatnio naładowanego zolu wodorotlenku glinu.

W tym wypadku ujemny nabój jest uwarunkowany wdg. niego niepełną kompensacją wartościowości tlenku krzemu. Zasadniczo zagadnienie to do tej pory jest nierozwiązane.

Dla wyjaśnienia przyczyn katalitycznej aktywności glinokrzemianów ważny jest sam fakt istnienia tego naboju oraz warunki przygotowywania glinokrzemianu, które pozwalają zmieniać dowolnie wielkość naboju i wielkość powierzchni glinokrzemianu.

Rozmieszczenie naboju na powierzchni katalizatora jest prawdopodobnie równomierne.

Ponieważ wielkość naboju określa się jako zdolność glinokrzemianu do wymiany kationów, Bitepaż liczy, że nabój znajduje się na powierzchni, dostępnej dla obcych cząsteczek. W tych wypadkach, gdy absorbowanemi kationami są jednowartościowe kationy Na lub K , wstępują one w połączenie dość trwałe z powierzchnią glinokrzemianu i jakby neutralizują całkowicie nabój. Prócz tego, dzięki swoim dużym wymiarom, blokują one powierzchnię fizycznie, nie dając cząstkom węglowodorów podejść do niej na tyle blisko, by mogły się dostać w pole działania naboju.

Kation wodoru na skutek swego powinowactwa do glinokrzemianów oraz swoich rozmiarów, może nie tylko ulegać adsorbcji na powierzchni, ale i ustępować z niej, przenikając w głąb glinokrzemianu, niedostępną dla innych kationów.

Prócz tego b. możliwy jest bezpośredni udział kationu wodoru w reakcjach węglowodorów. Dwuwartościowe i o większej wartościowości kationy, zastępując w katalizatorze kationy sodu, pozostawiają część powierzchni swobodną. Przy równej sumie nabojów mogą one fizycznie zajmować jedynie część miejsca wolnego po usunięciu sodu.

Prawdopodobnie tym można objaśnić (wdg. I. A. Bitepaża wzrost aktywności glinokrzemianu **w miarę zwiększenia wartościowości adsorbowanych kationów i w miarę zmniejszenia wielkości promienia jonu dla kationów o równej wartościowości.** Nie wykluczona jest również możliwość specyficznego wzajemnego działania wielowartościowych kationów z powierzchnią glinokrzemianu, co prowadzi do zjawienia się zamiast nich kationów wodoru.

Taki mechanizm jest szczególnie prawdopodobny dla wielowartościowych kationów typu żelaza, glinu, toru.

Niewątpliwym jest jedno, że specyficzność kationów zachowuje się niezależnie od tego, czy wchodzą one w skład glinokrzemianowego kompleksu w postaci adsorbowanego kationu, czy w postaci odpowiedniego powierzchniowego krzemianu.

Dowodem tego jest np. fakt, że kationy Ni i Fe zachowują przy adsorbcji na glinokrzemianie własności odwodorniające.

Zagadnienie to wymaga według autora dalszych badań.

W zakończeniu I. A. Bitepaż stwierdza, że:

1. Aktywny glinokrzemian posiada b. rozwiniętą powierzchnię, łatwo dostępną dla cząsteczek substancyj reagujących.

2. Powierzchnia glinokrzemianu posiada ujemny nabój, pozostający nawet po prażeniu do 850 — 900° (Dla glin 600 — 700°).

Zachodzi związek pomiędzy wielkością powierzchni i naboju, ponieważ jedno i drugie zależy w większości wypadków od warunków otrzymywania glinokrzemianu. Przy zepsuciu katalizatora na skutek wysokiej temperatury obserwuje się zmniejszenie powierzchni i zdolności wymiennej.

3. Dla wykazania działania powierzchniowego potencjału glinokrzemianu na obojętną cząsteczkę — koniecznym jest, by glinokrzemian był całkowicie uwolniony od kationów metali alkalicznych i zawierał jedynie aktywne kationy typu H^+, Al^{+++}, Th^{++++} i inne.

E.T.

KOMUNIKATY

XXI Kongres Chemii Przemysłowej

Bruksela — 12 - 19 września 1948 r.

XXI Kongres Chemii Przemysłowej zorganizowany przez Międzynarodowe Towarzystwo Chemii Przemysłowej (Société de Chimie Industrielle) przy współudziale Federacji Przemysłów Chemicznych Belgii odbędzie się w Brukseli między 12 i 19 września 1948 r.

Przewodniczącym Komitetu Generalnego organizacji jest p. Ernest John Solvay. Komitetu Wykonawczego — profesor Van Laer, zaś Komitetu Naukowego — Dr. C. Guillissen.

Kongres ten obejmie 23 sekcje pracy, podzielone na 7 grup:

Grupa 1—Organizacja fabryk i laboratoriów:

Sekcja 1: Laboratorium analityczne. Wyposażenie i przyrządy laboratoryjne.

Sekcja 2: Instalacje i urządzenia fabryki. Kontrola i regulowanie automatyczne.

Sekcja 3: Wody.

Sekcja 4: Operacje mechaniczne, fizyczne i fizyko - chemiczne przemysłu chemicznego (Chemical Engineering).

Grupa II — Paliwo.

Sekcja 5: Paliwo stałe i gazowe (produkcja i użytkowanie)

Sekcja 6: Paliwo płynne (produkcja i użytkowanie)

Grupa III — Przemysł Mineralny i metalurgiczny.

Sekcja 7: Minerały, metalurgia, hutnictwo żelazne. Metalurgia metali nie-żelaznych. Elektrometalurgia.

Sekcja 8: Przemysł chemiczny nieorganiczny. Fabrykacja nawozów sztucznych. Ziemie rzadkie. Ciała radioaktywne. Elektrochemia.

Grupa IV — Materiały budowlane, szkło, ceramika, emalia.

Sekcja 9: Materiały budowlane. Wapno. Cement i gips.

Sekcja 10: Szkło. Ceramika. Emaliowanie.

Grupa V — Przemysł organiczny.

Sekcja 11: Półprodukty. Barwniki. Produkty farmaceutyczne. Minerały i ciała organiczne. Produkty fotograficzne. Proch i ciała wybuchowe.

Sekcja 12: Esencje i perfumy. Substancje tłuszczowe, mydła.

Sekcja 13: Żywice naturalne. Kauczuk. Farby do malowania i werniksy barwne. Produkty dla pisania i dla druku graficznego. Produkty konserwujące.

Sekcja 14: Celuloza i papier. Masy plastyczne. Sztuczne włókno. Włókno naturalne. Bielenie, farbowanie, drukowanie i apretura.

Sekcja 15: Wyciągi farbiarskie i garbarskie. Przemysł garbarski. Kleje i żelatyny.

Grupa VI — Przemysł spożywczy i rolny.

Sekcja 16: Przemysł fermentacji spirytusowej

Sekcja 17: Technologia przemysłów spożywczych

Sekcja 18: Technologia rolna

Sekcja 19: Przemysł Cukrowniczy

Sekcja 20: Przemysł konserwowania i chłodzenia.

Grupa VII — Organizacja przemysłowa.

Sekcja 21: Organizacja naukowa badań i nauczania. Bibliografia i patenty.

Sekcja 22: Organizacja społeczna. Prawodawstwo. Higiena i bezpieczeństwo.

Sekcja 23: Organizacja handlowa. Transporty i dokumentacja. Stosunki z koloniami.

Członkowie Kongresu będą uprawnieni do przedłożenia co najwyżej dwóch referatów.

Zwiedzanie Wystawy Międzynarodowej Chemii Czystej i Stosowanej w Charleroi, zwiedzanie fabryk, jak również wycieczki uzupełnią prace Kongresu.

Dla wzięcia udziału w Kongresie należy być zapisanym prawidłowo, jako członek Kongresu.

Członkami Kongresu są:

a) delegaci urzędowi różnych narodów, reprezentowanych na Kongresie:

b) członkowie Stałej Komisji Organizacyjnej Kongresów;

c) Instytucje naukowe i Towarzystwa naukowe, Syndykaty, Towarzystwa i firmy przemysłowe lub handlowe, jak również osoby prywatne, które nadesłały swoje zgłoszenie łącznie z opłatą za wpis do Sekretariatu Kongresu: 32, rue Joseph II, Bruksela.

Członkowie Kongresu będą mogli zapisywać członków swoich rodzin (żonę, dzieci niezamężne — nieżonate) jako członków kongresowych — przybranych, wpłacając w tym celu składkę ulgową. Członkowie przybrani będą mogli korzystać ze wszystkich świadczeń narówni z członkami kongresowymi.

Wysokość wpisu winna być przesłana równocześnie z sumą za udział w różnych imprezach Kongresu.

Szczegóły tych kosztów za branie udziału w różnych imprezach będą podane na kartach informacyjnych, dodawanych do ostatecznego programu Kongresu.

Biorący udział w Kongresie, przybywający z krajów, w których przepisy rządowe utrudniają opłatę z góry należności za wpis, mogą uiścić tę należność w Biurze Kongresowym po przyjeździe do Brukseli. Jednak ich zapisanie się na wycieczki powinno być zakomunikowane Komitetowi organizacyjnemu przed 1 sierpnia i opłacone w Sekretariacie najpóźniej pierwszego dnia otwarcia Kongresu.

Wszelkich informacji udziela Sekretariat XXI Kongresu: Fédération des Industries Chimiques de Belgique, 32 rue Joseph II, BRUXELLES (Belgia).

KOMUNIKAT

„Koło Chemików Stud. Uniw. Jagiellońskiego, pragnąc nawiązać kontakt w celu współpracy naukowej i wymiany doświadczenia z kolegami starszymi, pracującymi już w przemyśle chemicznym, zwraca się z prośbą do Kol. chemików, byłych studentów U. J., aby zechcieli nadesłać swoje adresy wraz z krótkim określeniem rodzaju pracy i specjalności, na adres Koła:

Koło Chemików S. U. J., Kraków, ul. św. Tomasza 8/II.

KOMUNIKAT

Ostateczny termin V Zjazdu Chemików Polskich ustalony został na okres od dnia 5 września (niedziela rano) do dnia 8 września włącznie. Protektorat nad Zjazdem objęli: minister Przemysłu i Handlu, ob. H. Minc oraz minister Oświaty, ob. S. Skrzeszewski.

Odbywający się w okresie Wystawy Ziem Odzyskanych Zjazd Chemików zależny jest również organizacyjnie od Dyrekcji Wystawy, która przynagla Komitet Organizacyjny do określenia ilości uczestników Zjazdu. Kierując się powyższym względem, Komitet Organizacyjny prosi o przyśpieszenie zgłoszeń uczestnictwa w Zjeździe. Osoby zgłaszające się po upływie tego terminu nie będą mogły liczyć na zabezpieczenie kwater z ramienia Komitetu Organizacyjnego Zjazdu.

Komitet Organizacyjny przypomina, że ostateczny termin zgłoszeń uczestnictwa mija z dniem 30 czerwca br.

Chcąc umożliwić dalsze zgłaszanie referatów, Komitet Organizacyjny przedłużył ich przyjmowanie i nadsyłanie krótkich streszczeń (10 do 15 wierszy maszynopisu) do dnia 20 czerwca br.

Osoby towarzyszące, które pragną korzystać z wszelkich udogodnień (ułatwienie podróży, zniżki na Wystawę itp.) winny opłacić tytułem kosztów uczestnictwa 300 zł na konto Komitetu Organizacyjnego V Zjazdu Chemików Polskich we Wrocławiu, P.K.O. Wrocław VIII - 1880.

Po zakończeniu Zjazdu przewidziane są oprócz zwiedzania Wystawy, wycieczki do dolnośląskich ośrodków przemysłowych (dzień 9 września).

Karty uczestnictwa w Zjeździe rozesłane zostaną na podstawie kart zgłoszeń pod podanymi adresami uczestników w miesiącu sierpniu.

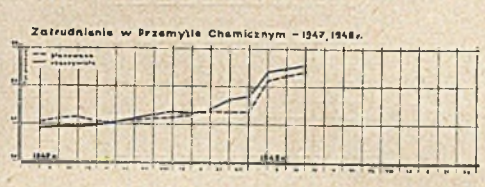
W następnym biuletynie Komitet Organizacyjny pola przybliżone koszta pomieszczenia i utrzymania w okresie Zjazdu.

Komitet Organizacyjny
V Zjazdu Chemików Polskich
we Wrocławiu

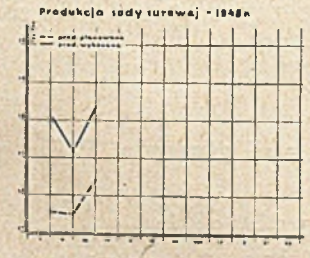
Przemysł Chemiczny w kwartale 1948 r.

Zakłady Przemysłu Chemicznego podległe C.Z.P. Chem. wyprodukowały w I kwartale 1948 r. ogółem produkty wartości 230.688.000 złotych, według cen 1937 r., wobec planowanej wartości 193.000.000 zł., czyli plan kwartalny został wykonany w 119,5%.

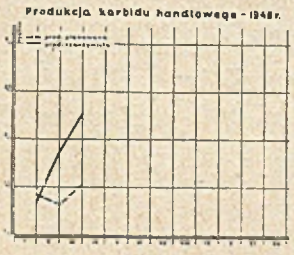
Tak znaczne przekroczenie planu było następstwem zwiększenia intensyfikacji procesów, wzmożenia wydajności pracy oraz wyjątkowo pomyślnych warunków atmosferycznych z powodu niezmiernie łagodnej zimy.



Należy tu zwrócić uwagę, że plan został wykonany, a nawet przekroczony w prawie wszystkich ważniejszych pozycjach. W artykułach sodowych znacznie przekroczono

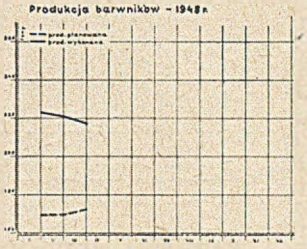


plan. Sody kalcynowanej wyprodukowano 27.141 ton (wobec 26.438 t. w IV kwart. 1947 r.), co stanowi ca 125% planu. W sodzie kaustycznej osiągnięto produkcję 10.800 ton

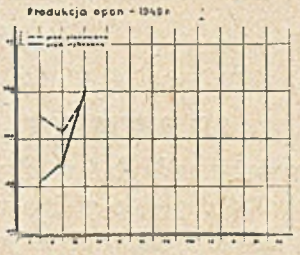


(9.185 ton w IV kw. 1947 r., i przekroczono plan o 11%. Dzięki wyjątkowo pomyślnym warunkom energetyki osiągnięto rekordową produkcję karbidu: 36.800 t. — 130% planu i azotniaku: 42.000 t. — 140% planu. Produkcja saletrzaku łącznie z saletrą amonową przekroczyła 35.000 t. (104% planu). Przekroczo-

ny został plan produkcji kwasu solnego (13.66 t., co odpowiada 118% planu). i soli glauberskiej (3.000 t. — 128% planu). Obserwujemy znaczny wzrost produkcji barwni-

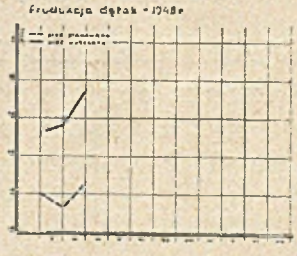


ków,, która osiągnęła 650 t. — 126 % planu. Plan produkcji dętek samochodowych i motocyklowych został wykonany w 129%, zaś



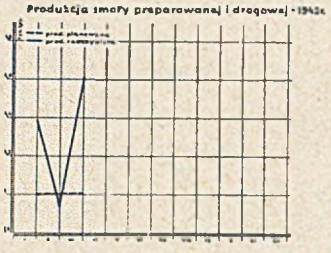
dętek rowerowych w 153%. Produkcja mydła osiągnęła poziom planowany.

Niestety, w niektórych artykułach szczególnie ważnych przemysł chemiczny nie wykonał

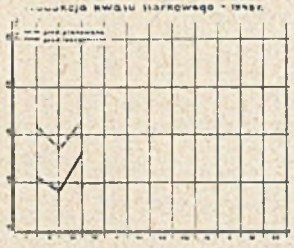


planu. W pierwszym rzędzie produkcja kwasu siarkowego, mimo wzrostu w porównaniu IV kwartałem, nie osiągnęła planowanej wy-

sokości: wyprodukowano 21.600 t. kwasu, co stanowi 93% planu. Powodem tego były trudności personalne i techniczne w nowo uruchomionych fabrykach kwasu siarkowego w Gliwicach i w Gdańsku oraz zawalenie się wieży i pieca pirytowego w przestarzałej fabryce

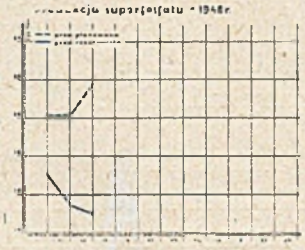


w Uboczu. Niemniej ostatnio dzięki temu, że w celu opanowania trudności technicznych do fabryki w Gliwicach wydelegowano najlepszych specjalistów z innych fabryk, udało



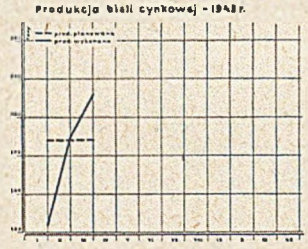
się przezwyciężyć te trudności i produkcja fabryki wzrosła 4-rokrotnie.

Również plan produkcji superfosfatu w pierwszym kwartale nie został wykonany. Na planową ilość 62.000 t. wyprodukowano tylko 47.000 t., to jest 76% planu, co jest związane z niewykonaniem planu produkcji kwasu siarkowego.



Z innych poważnych artykułów nie wykonano planu produkcji bieli cynkowej (95% planu) ultramaryny (44% planu) i opon samochodowych i motocyklowych (92% planu).

Należy dodać, że przy przekroczeniu ogól-



nego planu produkcji plan zatrudnienia nie został przekroczony, gdyż na planowaną ilość zatrudnionych w grupie produkcyjnej (przemysłowej) 42.991 osób na ostatni dzień kwartału zatrudnionych było 41.262 osoby.

OD REDAKCJI

Artykuły należy nadsyłać w d w u egzemplarzach m a s z y n o p i s u. Rysunki winny być wykonane tuszem na kalce lub na białym bristolu w skali 3 : 1.

Artykuły są honorowane w/g ustalonych stawek. Za żądane przez autora odbitki artykułów płaci autor po cenie kosztów własnych.

OD ADMINISTRACJI

Wobec zwiększenia objętości „Przemysłu Chemicznego" oraz z powodu wzrostu kosztów, cena pojedyńczego egzemplarza wynosić będzie od 1 stycznia 1948 r. aż do odwołania:

Dla członków Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Chemików zł. 100,—. Rocznie zł. 1.000,—.

Dla pracowników przemysłu chemicznego, prenumerujących miesięcznik przez swój zakład pracy zł. 100,—. Rocznie zł. 1.000,—.

Dla studentów i uczniów szkół chemicznych zł. 100,—. Rocznie zł. 1.000,—.

Dla pracowników zakładów podległych C.Z.P. Chem. zł. 100,—. Rocznie zł. 1.000,—.

Dla innych zł. 200,—. Rocznie zł. 2.000,—.

ERRATA:

Do numeru 3-go naszego czasopisma wkradły się następujące błędy:

Str. 156 Tytuł zamiast „Nitrozofuran" powinno być „Nitrofurazon".

Str. 188 I szp. 1, 2, 3, wiersz od góry zamiast „sulfo" powinno być „sulfa".

PRODUKCJA WAŻNIEJSZYCH ARTYKUŁÓW W KWIETNIU 1948 R.

w tonach

Lp.	Artykuły	kwiecień	% wykonania planu
1.	Soda surowa	15 503	112,3
2.	Soda kalcynowana	8 496	100,1
3.	Soda Kaustyczna	4 265	129,0
4.	Karbid	11 655	103,0
	w tym na sprzedaż	1 916	127,7
5.	Kwas siarkowy 100%	7 501	97,0
6.	Kwas solny	448	116,7
7.	Sól glauberska	848	113,7
8.	Superfosfat	24 810	102,0
9.	Azotniak	12 757	107,9
10.	Saletrzak	11 646	110,4
11.	Tlen 1000 m^3	739	113,7
12.	Acetylen	125	96,1
13.	Materiały wybuchowe	1 230	113,9
14.	Produkty benzolowe	2 627	118,4
15.	Produkty smołowe	14 278	121,5
16	Barwniki	200	102,6
17.	Mydło do prania	1 580	111,7
18.	Proszek do prania	1 577	98,6
19.	Farby olejne i lakiery em.	508	111,6
20.	Biel cynkowa	761	116,2
21.	Dętki wszelkie	77	140,0
22.	Opony wszelkie	414	112,8
23.	Pasy i transportery	117	65,7

Prenumerata roczna 2000.— zł., 1/2 roczna 1000.— 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, 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., 1/2 strony 25.000 zł., 1/4 strony 15.000 zł.

Nr 318. Spółdz. Wydawn. „WIEDZA" Druk. Nr 8. W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B—53117

Tablica Nr IV/2.

ZESTAWIENIE NOWYCH I NOWO-URUCHOMIONYCH PRODUKCJI

I kwartał 1948 r.

Zjednoczenie Przemysłu	Nazwa artykułu	Data uruchomienia
1	2	3
Nieorganicznego	sublimat	marzec
„	kwas borowy apteczny	17.II.48
„	kwas winowy	6.III.48
Nawozów sztucznych	kwas siarkowy chemicznie czysty	
„	kwaśny siarczan sodu	styczeń
„	obojętny siarczan sodu	marzec
Koksochemicznych	pak kumaronowy	1.II.48
Organicznego	rotanina P	13.III.48
„	rotanina W	„
„	octan ołowiu	15.III.48
Farmaceutycznego	salicylan sodu	
Gumow. Tworz. Sztucznych	carata	7.I.48
Przetw.-Tłuszcz.	stearynian cynku technicznego	2.I.48
„	żelatyna techniczna	styczeń
Farb i Lakierów	czerwień żelazowa	marzec

ZJEDNOCZENIE PRZEMYSŁU DROŻDŻOWEGO

ZAANGAŻUJE: **PRZYRODNIKA Z WYŻSZYM WYKSZTAŁCENIEM** (chemia, mikrobiologia, biologia, farmacja); pożądana znajomość języków: rosyjskiego, angielskiego. Warunki dobre. **CHEMIKA Z ŚREDNIM WYKSZTAŁCENIEM** do Zakładów: w **Woli Krysztoporskiej — Niechcicach** (pow. Piotrków Tryb.) **Maszewie** (pow. Lębork) mieszk. zapewn.; **Lublinie. KIEROWNIKA LABORATORIUM** w Szczecinie; Wołczynie (mieszkanie zapewnione).

BUCHALTERA-BILANSISTĘ
KIEROWNIKA PRODUKCJI } Szczecin.

Zgłoszenia przyjmuje Wydział Personalny Z. P. D., Warszawa, Kazimierzowska 77, lub bezpośrednio wymienione drożdżownie.