PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (27) IV LIPIEC - SIERPIEŃ 1948 Nr 7-8

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach
P. 707/48
BIBLIOTEKA Hutniczego im. Bardzewego w Gliwicach
Nr inw. 4123
Nr działu:

Od Redakcji

Późnym latem i jesienią roku 1948 odbywa się we Wrocławiu Wystawa Ziem Odzyskanych. Znaczenie jej i wartość polega nie tylko na tym, że okazuje i uczy, czym są te zachodnie i północne części kraju w całokształcie życia Polski, że więc np. wartość produkcji przemysłowej wyraża się w roku 1948 liczbą rzędu ponad 3½ miliarda złotych przedwojennych, stanowiąc 23%-towy udział w ogólnej naszej produkcji. Doniosłość Wystawy Ziem Odzyskanych jest wielka, nade wszystko dlatego, że daje obraz ogromu wysiłku i owoców pracy, dokonanej celem odbudowy przerażających zniszczeń wojennych. Same tylko kopalnie węgla na Ziemiach Odzyskanych poniosły w wyniku działań wojennych straty, stanowiące ok. 35% wartości kapitałowej przedsiębiorstw. Fabryki zapałek na tych terenach stały się przedmiotem zniszczeń ok. 30% w budynkach fabrycznych i od 28% do 100% w maszynach i urządzeniach produkcyjnych. A przemysł chemiczny, w ścisłym tego słowa znaczeniu, poniósł straty, które wyrazić można współczynnikami, bliskimi całkowitej ruinie. Uległy więc zniszczeniu wszystkie, bez wyjątku gigantyczne zespoły fabryczne, budowane w okresie bezpośrednio przedwojennym lub nawet podczas wojny. Mniejsze przedsiębiorstwa wykazały cechy gospodarki rabunkowej, wyrażające się w zużyciu i dewastacji maszyn i urządzeń.

Wystawa Ziem Odzyskanych pozwala przekonać się, jak drogą ciężkiej i ofiarnej pracy z ruin i zgliszcz powstają realne wartości gospodarcze. Zważyć przy tym należy, że równocześnie i równolegle z odbudową odbywały się na ziemiach zachodnich wielkie ruchy ludności, o charakterze planowanej i trwałej migracji. W początkach roku 1946 ilość Polaków na tych terenach wynosiła niespełna 3 miliony, Niemców — niewiele ponad 2 miliony osób. Dwa lata później, na dzień 1 stycznia 1948 roku — Polacy stanowili zespół pięć i ćwierć milionowy, Niemców pozostało poniżej 100 tysięcy. Planowane przesiedlenia były zresztą tylko przyspieszeniem naturalnych ruchów migracyjnych, notowanych przed wojną w statystykach niemieckich, które sygnalizowały odpływ ludności niemieckiej ze wschodnich terenów ówczesnej Rzeszy.

Powrót naszych Ziem Zachodnich do pnia ojczystego wpłynął zdecydowanie na korzystną i postulowaną wielokrotnie przed wojną i podczas wojny, zmianę struktury podziału zawodowego ludności. Następuje przesunięcie z sektora wiejskiego do miejskiego, z rolnictwa do przemysłu, wyrażające się szacunkowymi liczbami 35% ludności miejskiej (zamiast przedwojennych 33%) i 65% ludności wiejskiej (zamiast przedwojennych 67%). Proces dalszego i świadomego przesuwania w tym samym kierunku jest wciąż w toku. a czynnikiem, sprzyjającym zjawiskom urbanizacji są uprzemysłowione Ziemie Zachodnie.

Wystawa Ziem Odzyskanych umiejętnie i celowo spełnia rolę uświadamiania społeczeństwa zarówno o problematyce, jak o stanie faktycznym i zamierzeniach na przyszłość na zachodnich i północnych terenach naszego kraju.

Kauczuk butadienowy ze spirytusu

Stanisław Kielbasiński

Wygł. na posiedzeniu Oddz. Łódzkiego
Towarzystwa Chemicznego w dn. 18.3.1948

W połowie 1913 roku istniało w Moskwie na Marosiejce laboratorium „chemiczno - bakteriologiczne". Powstało ono na koszt fabryki wyrobów gumowych „Bogatyr", położonej w pobliżu Moskwy. Fabryka prosperowała nie najlepiej, akcje jej spadały; dla przyciągnięcia nowych kapitałów trzeba było przynęty. Zarząd firmy zetknął się w tym czasie z moskiewskim chemikiem I. I. Ostromyslenskim. Przed zarządem firmy roztoczył, widocznie, Ostromyslenskij perspektywy syntetycznego kauczuku w tak ponętnej formie, że doszło do skutku jakieś porozumienie między nim i firmą. Przejawiło się ono wkrótce w pogłoskach o podejmowanej jakoby fabrykacji syntetycznego kauczuku, ruch w polityce akcyjnej przedsiębiorstwa ożywił się i, podobno, ze skutkiem pożądanym, a o to tylko chodziło zarządowi. Czy sam zarząd dowierzał zapowiedziom Ostromyslenskiego, było to raczej wątpliwe, faktem jest jednak, że firma dała mu wtedy do rozporządzenia laboratorium na Marosiejce, w którym miał przeprowadzić wytwarzanie „swojego syntetycznego" kauczuku w skali półtechnicznej — kilka kilo dziennie.

Pod jesień roku 1913 znalazłem się w Moskwie, szukając zajęcia. Zwrócono moją uwagę na Ostromyslenskiego, przestrzegając zarazem przed trudnością współpracy z nim. Poszedłem jednak, — zwyciężyła chęć zapoznania się z kauczukiem. Do pracy zostałem przyjęty.

Dla nowozaangażowanego ciężkim jest, ogólnie biorąc, okres początkowy, dopóki nie wejdzie on w rytm danej instytucji, czy przedsiębiorstwa, dopóki sam sobie nie uświadomi, że jest tam potrzebny. I ja nie bardzo zrazu wiedziałem, do czego się zabrać w tym nowym miejscu pracy, nikt się zresztą mną nie interesował. Laboratorium było dość ludne, ruchliwe. Dano mi miejsce na większej sali, przygotowałem swój stół do pracy i rozglądałem się w obcym mi środowisku. Przy sąsiednim stole jeden z chemików wciąż ponawia próby wytwarzania metanu, zawsze bezskutecznie, zawsze, jako wynik ostateczny — przekleństwa i pretensje do „czorta". Przy stole dalszym manipuluje dokładny w pracy Łotysz. Jeszcze dalej jakiś nieborak, u którego wciąż się coś pali — to łaźnia olejowa, to czajnik, w którym podgrzewa na wielkim gazowym palniku aceton... Jeszcze stamtąd pamiętam jako dobrych chemików N. N. Woronowa i w szczególności inż. A. F. Maksimowa, zarządzającego laboratorium, gospodarza, postawionego bezpośrednio przez firmę „Bogatyr". Był to zresztą człowiek najwięcej poinformowany i najlepiej się orientujący w sprawach laboratorium.

W dalszym pokoju żarzy się słabo lampa izoprenowa, obracają się bełtaczki. W oknach stoje z polimeryzującym dwumetyloerytrenem. W kącie opatulona wojłokiem szafa, a w niej pełno ampuł z polimeryzującym izoprenem. W ciągu dnia — kilka wybuchów, to izopren, któremu dodają dla towarzystwa nadtlenki (Na, Ba), nie chce polimeryzować i złośliwie rozwala ampuły, w których go zamykają.

Dalsze urządzenia laboratorium to kociołek parowy, obsługujący laboratorium, małe walce i kociołek do wulkanizacji. Dla zaznaczenia widocznie, że i bakteriologia jest tu w robocie, ustawiono w ostatnim pokoju kilka drucianych koszyków z probówkami, zakorkowanymi watą. Cała ta „bakteriologia", zresztą, pokryta jest grubawą warstwą kurzu.

Pierwszą robotą, którą mi dano do wykonania, było wytwarzanie metanu, które jakoś nie dochodziło do skutku przy sąsiednim stole i chemik, prowadzący robotę, zrezygnował z pracy. Zadanie dało się bez wielkiego trudu wykonać. Nie pamiętam już, na czym polegało niepowodzenie poprzednika, czy niedobre przygotowanie octanu sodowego, czy wprost nieszczelne zestawienie aparatury, dość że metan zaczął teraz bulgotać w płuczkach, a mnie dano wkrótce inne zadanie, już będące w opracowaniu, ale nie dające pożądanych wyników. Było to otrzymywanie butadienu z chloroeteru $CH_3CHCl—O—CH_2CH_3$ za pomocą katalizatorów, odszczepiających wodę i chlorowodór ($BaCl_2$, $KHSO_4$, Al_2O_3 i pod.). Ale i w moich szczęśliwych rękach, jak je dobrodusznie nazwano po otrzymaniu metanu, butadien nie chciał się objawić tak, jak tego pożądano, w stanie dość czystym i w znośnej wydajności. Zaznajamiając się z przebiegiem reakcji, doszedłem wtedy do pe-

wnych konkluzji, które postanowiłem zakomunikować Ostromyslenskiemu, jako kierownikowi pracowni, wraz z wnioskami ze swej strony, jakby można było dojść do pożądanego celu. Wprawdzie z chloroeteru otrzymuje się butadien, ale bardzo mało i tak zanieczyszczony przez ubocznie powstające produkty, że z trudem można było go wyodrębnić w niewielkich ilościach dla zidentytikowania. Przyczyny zesmalających ubocznych reakcji dopatrywałem się w obecności HCl. Słuszne elementy do powstawania butadienu widziałem natomiast w alkoholu i aldehydzie, z których przygotowywano chloroeter. Owo „chlorowanie" wydało mi się dla osiągnięcia celu zbędne, a w danym wypadku szkodliwe. Moje wywody natknęły się odrazu na wyraźny sprzeciw Ostromyslenskiego, oraz duże niezadowolenie. Przede wszystkim okazało się, jak mnie poinformował Ostromyslenskij, że on już przeprowadzał reakcję aldehydu z alkoholem i dowiódł, że otrzymuje się tylko nikłe ilości erytrenu, wobec czego bezcelowym jest zajmowanie się nią nadal. Byłem, oczywiście, speszony takim przykładem swego nieuświadomienia w opracowywanej dziedzinie, dość jednak przeświadczony o pozytywnym przebiegu przemyślanej reakcji, by zrezygnować z jej przeprowadzenia. Zaproponowałem też odrazu, by, wobec widocznie szkodliwej obecności chlorowodoru w wypadku chloroeteru, spróbować z innymi pochodnymi aldehydu-alkoholu, np.

$$CH_3CH \begin{cases} OCH_2CH_3 \\ OCH_2CH_3 \end{cases}$$

czyli z acetalem, który zresztą w warunkach dehydratacji może z łatwością powstawać z mieszaniny alkoholu-aldehydu

$$CH_3CHO + \begin{matrix} HO.CH_2CH_3 \\ HO.CH_2CH_3 \end{matrix} \longrightarrow CH_3CH \begin{cases} O.CH_2CH_3 \\ O.CH_2CH_3 \end{cases} + H_2O$$

Tu, sądziłem, zachodzi tylko konieczność odszczepienia wody i alkoholu, tu nie powinno być tych zesmoleń, na jakie natknęliśmy się przy chloroeterze. Ostromyslenskij nie godził się z moimi wywodami, pożegnaliśmy się wtedy niezadowoleni jeden z drugiego. Ja — nie rozumiałem jego sprzeciwu w wykonaniu proponowanych doświadczeń i powodu niezadowolenia, pomyślałem, że trzeba się będzie z nim rozstać.

A jednak, nazajutrz, podchodzi do mnie Ostromyslenskij i komunikuje, że zamówił zagranicą acetal... Po wczorajszym rozstaniu byłem tym przywitaniem wprost zaskoczony. Ze swej strony wyraziłem tylko obawę, że to zapewne długo potrwa, zanim nadeślą. Po paru dniach, wszakże, był już acetal w moich rękach — Ostromyslenskij zamówił go bowiem telegraficznie u Scheringa. Przeprowadzone natychmiast doświadczenie było dość efektowne. Brom w płuczkach dla chwytania oczekiwanego erytrenu staje się coraz jaśniejszy, zjawiają się kryształy, a niebawem zawartość płuczek zastyga całkiem, trzeba było płuczki zmieniać, nowe dodatkowe włączać. Butadien daje tu czterobromek erytrenu o p. topl. 118°.

$$CH_2Br . CHBr . CHBr . CH_2Br$$

Naturalnie, że potem powróciłem do pierwotnie pomyślanej mieszanki alkoholowo - aldehydowej już bez niepotrzebnych rozmów. Wyniki otrzymane — podobne do wyników z acetalem.

Dodać należy, że rzeczywiście I. I. Ostromyslenskij opisał w obszernej publikacji [1]) badań doświadczalnych próby otrzymywania erytrenu z mieszaniny alkohol - aldehyd. Otrzymał b. małe ilości czterobromku. Książka jego wyszła w jakiś czas po opisanym wypadku. Zresztą C z i c z i b a b i n również w tym czasie ogłosił przyczynek, dotyczący tejże reakcji, a dawniej I p a t j e w, [2]) opisując sposób otrzymywania etylenu z alkoholu, znalazł erytren, jako nieznaczną domieszkę etylenu i przypisywał jego powstawanie obecności aldehydu w alkoholu.

Otrzymawszy w kilku doświadczeniach sporą ilość czterobromku, przerobiłem go metodą Thiele'go [3]) za pomocą metalicznego cynku na $CH_2 = CH—CH = CH_2$ butadien, skraplając go w ampułach przy — 80°. Butadien ten metodą Matthews - Strange'a [4]) po dodaniu doń małych ilości met. potasu i zalutowany w stanie płynnym w ampule, po kilku dniach polimeryzował, przeobrażając się w stałą przezroczystą masę na podobieństwo zakrzepłej gumy wiśniowej. Masa ta po wypędzeniu części lotnych parą

1) Kauczuk i jego analogi, 1913, Monogr: Moskwa:
2) Ztrblatt, 1903, I. 1296.
3) Ann. 308, 339 (1899).
4) Matthews anl Strange, Brit. Patent 24790/1910.

wodną, miała wygląd białej prawie gąbki, dość prężnej, była podobna do kauczuku naturalnego. Był to pierwszy w moich rękach kauczuk syntetyczny, ale i dla chemików laboratorium na Marosiejce, nie wyłączając Ostromyslenskiego, był to pierwszy raz oglądany kauczuk erytrenowy.

Latem 1914 r. laboratorium na Marosiejce przerywa swe prace. Znajdowało się poprostu w stanie likwidacji, gdyż firma „Bogatyr" przestała je finansować. Wybuchła wojna. Przenoszę się w tym czasie do Iwanowo-Wozniesienska, jest to moja krótkotrwała wycieczka w stronę kolorystyki. Zimą, na początku 1915 r. Ostromyslenskij niespodziewanie proponuje mi, bym dalej poprowadził u niego prace nad kauczukiem erytrenowym. Propozycję, popartą zresztą świetnymi na owe czasy warunkami, przyjąłem. Jak się potem okazało, chodziło tu o zdobycie wielkiej premii Ministerstwa Finansów za najlepszy projekt wykorzystania spirytusu. Ostromyslenskij bowiem w międzyczasie nawiązał stosunki z czynnikami miarodajnymi rządowymi. Niewątpliwie w tym wypadku Ministerstwo Finansów było poinformowane przez Ostromyslenskiego, że dokonany został duży wynalazek, a dla sprawdzenia jego wartości należy tylko wysłać komisję, która zbada sprawę na miejscu w jego laboratorium w Moskwie.

Laboratorium na Marosiejce ożyło na nowo, — już jako laboratorium Ostromyslenskiego. Komisja ministerialna rzeczywiście zjechała. Przewodniczył jej profesor petersburski N. N. Zielinskij. W obecności tej komisji przerabiałem szereg doświadczeń ilustrujących wytwarzanie erytrenu, oczyszczanie go, wreszcie polimeryzację. Przy tej okazji stopniowo udoskonalałem stosowane metody, gdyż sam nie uznawałem ich jeszcze za nadające się do demonstracji przed komisją, a tymbardziej, za niewystarczająco opracowane dla ewent. przyszłej produkcji. Ostatecznie coraz zwiększanymi porcjami wyprodukowałem większą ilość polimeru, z którego następnie przygotowano kilka okazowych przedmiotów gumowych, zwulkanizowanych w mieszance z kauczukiem naturalnym przy pomocy firmy „Bogatyr". Premia została przyznana I. I. Ostromyslenskiemu. Postanowiono przytem budować próbną fabrykę kauczuku ze spirytusu; techniczne planowanie fabryki zlecone było Kazimierzowi Smoleńskiemu. Postanowienie to nie zostało wprowadzone w życie. Na tym zakończyła się praca nad kauczukiem erytrenowym w laboratorium na Marosiejce, które zresztą zostało potem całkowicie zlikwidowane w 1916 r.

Wyniki prac doświadczalnych tu opisanych, ogłoszone były wspólnie z I. I. Ostromyslenskim w rosyjskim czasopiśmie „Żurnał Ruskogo Fiz. Chimiczeskogo Obszczestwa" w 1914 r.[1]), a następnie w drugiej publikacji w roku 1915 [2]).

Po zawarciu pokoju brzeskiego, gdy zaczęto w Rosji Sowieckiej organizować na nowo przemysł i fabryki wyrobów gumowych zjednoczone zostały w jednym związku, poruczone mi zostało przez zarząd „Gławreziny" zorganizowanie i kierownictwo laboratorium badawczego kauczuku syntetycznego. Na warsztat wziąłem wówczas na nowo dawniejszy temat — kauczuk butadienowy ze spirytusu. Pracę prowadziłem w bardzo skromnych warunkach z jedną laborantką, w tymczasowym pomieszczeniu, użyczonym mi w Politechnice moskiewskiej. Poza pracami laboratoryjnymi, zaczęło się wówczas planowanie i przygotowywanie próbnej fabrykacji w fabryce „Krasnyj Bogatyr". W tym stadium przerwałem moje prace w Moskwie, gdyż z wiosną 1920 roku skorzystałem z nadarzającej się sposobności i powróciłem do kraju.

Opisany udział mój w opracowaniu metody wytwarzania butadienu ze spirytusu ma oczywisty związek z pracami podjętymi później, już w kraju, jest bowiem dla nich punktem wyjściowym.

Na I Zjeździe Chemików Polskich w Warszawie w r. 1923 zakomunikowałem w krótkim referacie o wynikach omówionych wyżej prac. Ówczesny Departament Uzbrojenia Min. Spraw Wojskowych (szefem był płk. Zagórski) zainteresował się tymi wynikami. Zaproponowano mi zorganizowanie laboratorium na koszt Ministerstwa i kontynuowanie prac nad wytwarzaniem kauczuku ze spirytusu. Pod koniec 1925 r. rozpoczęła się praca w Warszawie w niewiekim pokoiku laboratoryjnym, użyczonym mi przez prof. Hirszfelda (bakteriologa) w Państwowym Zakładzie Higieny. Później przeniosłem się do większego lokalu w gmachu Instytutu Przeciwgazowego. Było tu parę pustych izb, które trzeba było całkowicie urządzić.

Wreszcie w roku 1930 laboratorium zostało przeniesione do obszerniejszego lokalu na Grzybowskiej i tam dotrwało aż do zlikwidowania w marcu 1933 r.

---

1) Żurn. 46 (1914) 123—133.
2) Żurn 47 (1915) 1509—1529.

Zadaniem tego laboratorium było ustalenie optymalnych warunków otrzymywania samego butadienu i jego polimeryzacji aż do stadium półtechnicznego, a wreszcie wypracowanie metod zastosowania otrzymywanego kauczuku do fabrykacji przedmiotów gumowych.

Najtrudniejszym, gdyż b. przewlekłym w wykonaniu i uciążliwym zadaniem było ustalenie owych najlepszych warunków wytwarzania butadienu. To zadanie, należy to odrazu stwierdzić, nie zostało wykonane całkowicie zadawalająco.

Jeżeli weźmiemy pod uwagę proces chemiczny, to zauważymy, że jest tu pole do wielu różnych reakcji. Katalityczna reakcja odszczepienia wody w cząsteczce alkoholu, wprowadzona przez Ipatiewa, polega na przepuszczaniu par substancji nad ogrzanym tlenkiem glinu. Jak się w danym wypadku okazało, wystarcza tenże katalizator do kondensacji pomiędzy alkoholem i aldehydem względnie do odpowiedniego rozkładu acetalu

lenie tych szkodliwych nieraz domieszek, niewątpliwie komplikuje produkcję i w dużej mierze wpływa na jej opłacalność.

Wytwarzanie butadienu przechodzi wygodnie w naszkicowanym aparacie na rys. 1.

Pary wkraplanego wyjściowego materiału (A) przechodzą nad ogrzanym (350—400°) wodorotlenkiem glinu (B), tu następuje rozszczepienie cząsteczek alkoholu/aldehydu wzgl. acetalu i kondensacja. Otrzymane produkty płynne zatrzymywane są w bezpośrednio z rurą reakcyjną połączonym zbiorniku (C), a lotniejsze przechodzą przez szereg płuczek (D, D_1...), gdzie niektóre z nich w większej części zostają absorbowane. Produkty gazowe, a wśród nich butadien, po przejściu przez wieżę (E) z chlorkiem wapnia, przechodzą przez długie ampuły (F, F_1), chłodzone stałym kwasem węglowym. Butadien, który wrze przy —4°, zostaje tu skroplony, a nieskroplone gazy idą do gazomierza (G) o nieco zniżonym ciśnieniu. Tak otrzymywany był surowy butadien. Przy rozdestylowaniu

$$CH_3CHO + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2 = CH—CH = CH_2 + 2\,H_2O$$

$$CH_3CH \begin{cases} OH_2C\,.\,CH_3 \\ OH_2C\,.\,CH_3 \end{cases} \rightarrow CH_2 = CH—CH = CH_2 + CH_2 = CH_2 + 2\,H_2O$$

pośrednio reakcja może przechodzić przez winylo-etylo-eter

$$CH_3CHO + HO\,.\,CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH—O—CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$$

albo nawet przez butylenoglikol

$$CH_3CHO + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3\,.\,CHOH — CH_2CH_2OH \longrightarrow CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$$

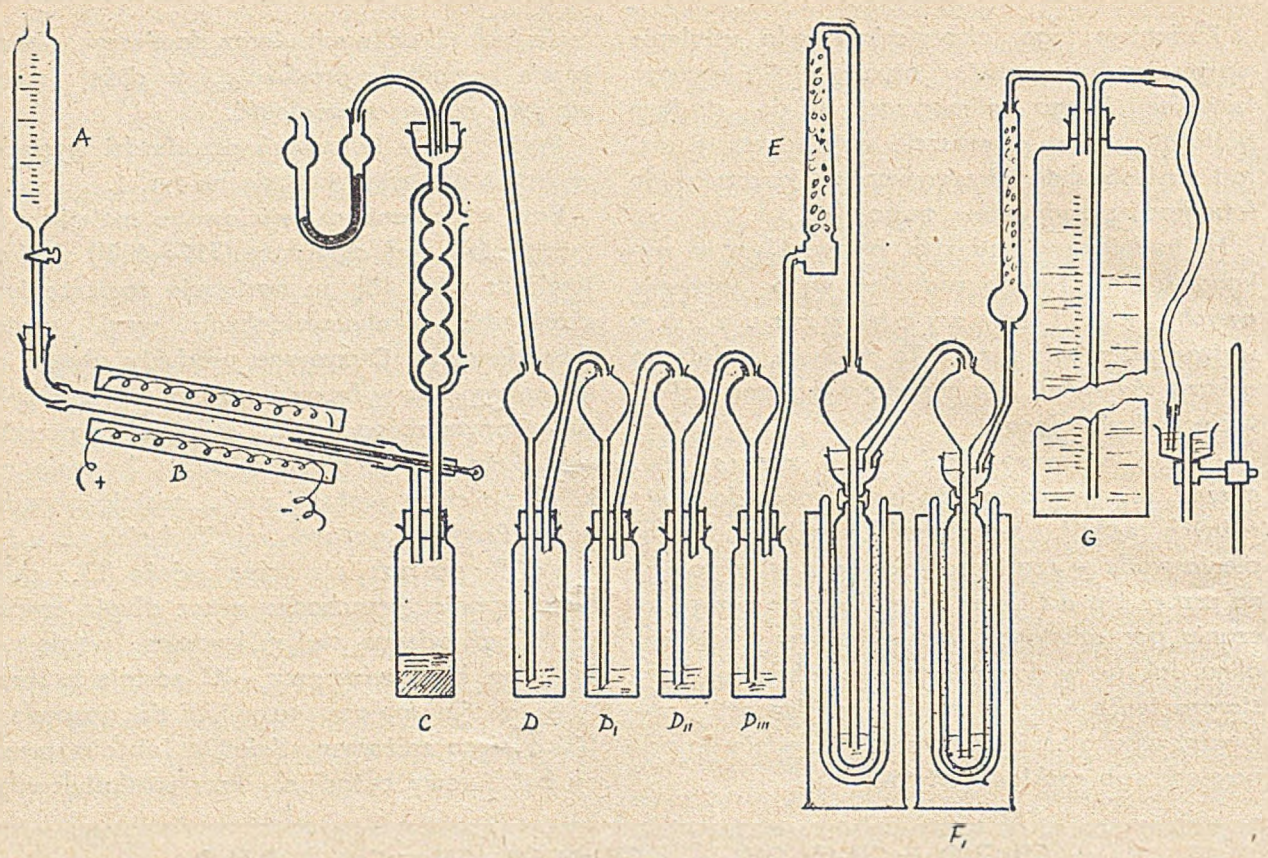
Nieprzereagowany aldehyd obok etylenu, powstającego tu ubocznie w dużych ilościach, dają sposobność do tworzenia się szeregu innych związków. Praca więc musiała polegać na tym, aby z jednej strony możliwie uniknąć powstawania owych ubocznych związków, a z drugiej — jeśli ich ominąć nie można, znaleźć dla nich słuszne zastosowanie. To zagadnienie, z technologicznego punktu widzenia bardzo ważne, było opracowywane przez długi czas. Pozostawało jednak aż do 1933 r. nie zakończone, pomimo znacznych ulepszeń wytwarzania osiągniętych z czasem.

Powstaje tu obok pożądanego butadienu spora ilość związków mniej pożądanych—etylen, butyleny, amyleny, heksylen, aldehydy, aceton, eter etylowy, etylowinylowy, alkohole, estry itd. Niektóre z nich, jak aceton i aldehyd byłyby przeszkodą w późniejszej polimeryzacji. Oddzie-

można już było stosować do skraplania go mieszaninę oziębiającą sól kuchenna, lód, — gros butadienu skrapla się w tych warunkach.

Tak, ale butadienu tego otrzymuje się ok. 10% teorii, a to oznacza wydajność ok. 5% w przeliczeniu na zużyty spirytus. Była to wprawdzie metoda najwydajniejsza ze znanych wtedy, ale daleka od tego, by ją uznać za wytrzymującą objektywną kalkulację przemysłową.

Już we wspomnianym komunikacie na I Zjeździe Chemików Polskich zaznaczyłem, że w dalszym rozwoju zagadnienia przewidywać należy, że w przyszłości nie spirytus z kartofli, a acetylen może będzie właściwym wyjściowym surowcem dla otrzymywania erytrenu i kauczuku. Sądzę, że wydajność butadienu przy otrzymywaniu ze spirytusu da się powiększyć, pomimo to jednak surowiec ten okazać się może jeszcze zbyt kosztowny. I dlatego nadal uważam spirytus w ro-

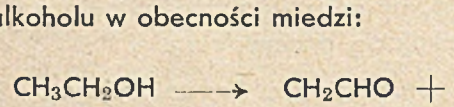


Rys. 1.

A. Zbiornik dla mater. wyjściowego,
B. Rura mos., założona katalizatorem,
C. Zbiornik na produkty płynne,
D. D_1, D_2... — płuczki,
E. Wieża $CaCl_2$,
F. F_1 — ampuły,
G. — gazomierz.

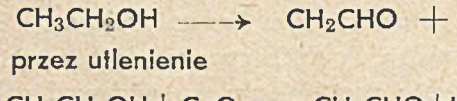
li surowca dla kauczuku raczej jako dogodną tymczasową odskocznię, chyba że spirytus będzie otrzymywany z odpadków przemysłu celulozowego, gdzie jakoby koszt jego wytwarzania jest znikomy. Tymczasem jednak trzeba gruntownie rozpracować zagadnienie z tym surowcem, jaki się ma do rozporządzenia.

Między innymi należało się zająć aldehydem. Omawiana metoda polega na stosowaniu mieszaniny alkohol/aldehyd. Mamy alkohol, aldehyd zaś należy wytworzyć albo przez odwodornienie alkoholu w obecności miedzi:

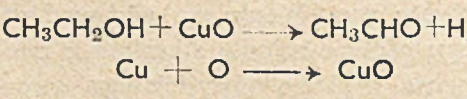


$$A.\ CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_2CHO + H_2$$

albo przez utlenienie



$$B.\ CH_3CH_2OH + CuO \longrightarrow CH_3CHO + H_2O + Cu$$



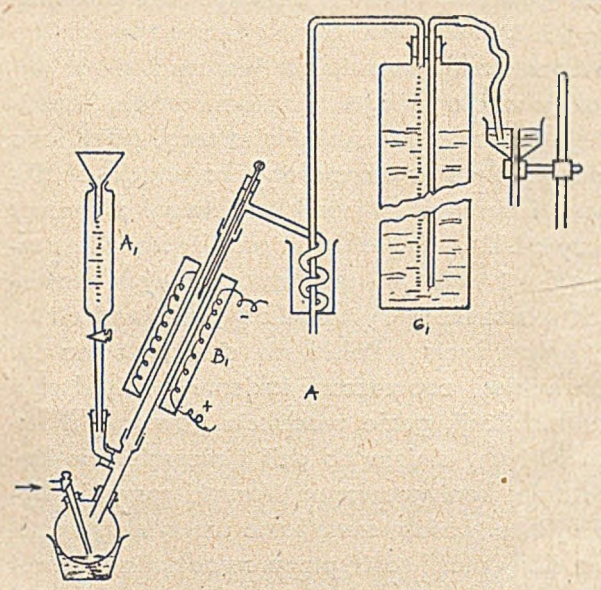
$$Cu + O \longrightarrow CuO$$

czyli przez doprowadzenie tlenu.

Poprowadzenie reakcji jednym lub drugim sposobem, by otrzymać mieszaninę alkohol/aldehyd nie przedstawia zbytniej trudności, a eksperymentalnie można ustalić warunki, w jakich otrzymuje się mieszankę zbliżoną do stosunku 1 Mol alkoholu : 1 Mol aldehydu, wzgl. 2 : 1.

Z technologicznego punktu widzenia pożądanem było obie reakcje — powstawanie aldehydu i późniejszą — kondensację do erytrenu, poprowadzić w jednym aparacie, czyli, ostatecznie, wychodząc z jedynego wyjściowego materiału, tj. ze spirytusu. Zostało to rozwiązane przez kombinację aparaturową, składającą się z 2 części. Nasuwała się tu wprawdzie myśl zastosowania kombinacji katalizatorów odwodorniających i odwadniających. Nie wydało mi się to jednak racjonalnym, gdyż przy obydwu możliwościach powstawania aldehydu trzeba byłoby w takim razie liczyć się z ewentualnością nowych reakcji z wodorem, a już napewno z b. wzmożonym przepływem gazów rozcieńczających (wodór, wzgl. azot), co niewątpliwie utrudniałoby skraplanie wzgl. wymywanie erytrenu rozpuszczalnikami. Dlatego zdecydowałem się na kombinację aparaturową — pozostając przy już wypróbowanych katalizatorach. Pow-

stał stąd aparat, składający się jakby z 2 części. I. część takiego aparatu złożonego przedstawia się, jak wskazuje jej szkic (rys. 2) następująco:



Rys. 2.

A' — zbiornik na spirytus,
B' — rura reakcyjna,
C' — chłodnica dla prod. płynnych,
G' — gazomierz.

główny element tej części stanowi rura miedziana lub mosiężna (B'), założona kontaktem — siatka miedziana, ogrzewana do ok. 500°—tu przepływają pary alkoholu, następuje odwodornienie. Powstający wodór, unosząc z sobą nieprzereagowany alkohol i wytworzony aldehyd, kieruje się do gazomierza (G'), po drodze jednak alkohol i aldehyd zostają schłodzone i ściekają do zbiornika, umieszczonego pod chłodnicą. Zbiornik ten, tu w formie leja rozdzielczego, będzie zarazem zbiornikiem A, opisanego wyżej aparatu rys. 1, w którym następuje kondensacja pomiędzy alkoholem i aldehydem, a który stanowić będzie właśnie II część aparatu złożonego. Szkic całości aparatu złożonego otrzymamy, gdy rys. 1 umieścimy obok rys. 2, jako dalszy ciąg tegoż.

Następne zadanie, które trzeba było rozpracować, to polimeryzacja otrzymywanego butadienu za pomocą metalicznego sodu, na której to metodzie zatrzymaliśmy się. Operację tą przeprowadziliśmy z początku w szklanych ampułach z dodaniem niewielkich ilości sodu w postaci cienkiego drucika, następnie przy większych ilościach, w mocnych flaszkach po winach musujących, a wreszcie w blaszankach z grubej blachy ocynowanej. Przebieg tej reakcji trwał kilka do kilkunastu dni przy temperaturze pokojowej. Przyspieszenie tego procesu było możliwe przez utrzymywanie temp. ok. 50°C. Naogół więc proces ten przechodził zadawalająco, otrzymywaliśmy ładny polimeryzat w coraz większych ilościach, i przystąpiliśmy do następnego zagadnienia. Trzeba było mianowicie pomyśleć o zbadaniu, czy polimeryzat ten nadaje się do wytwarzania przedmiotów gumowych, jednym słowem, wypróbować jego praktyczną wartość. Stanąłem tu przed zadaniem, które wtedy wydało mi się trudne do wykonania. Przede wszystkim nie miałem do rozporządzenia maszyn, na których możnaby przeprowadzić mastykowanie kauczuku. Powstało pytanie, gdzie takie doświadczenia przeprowadzić. Wkraju nie widziałem wówczas żadnych możliwości.

Na kongresach niemieckiego Tow. Kauczukowego zetknąłem się już dawniej z dyrektorem Holenderskiego Instytutu Kauczukowego w Delft, Dr. A. van Rossem. Do niego teraz postanowiłem się udać, by przeprowadzić pierwsze próby wulkanizowania wytworzonego kauczuku. Dr. van Rosse jak najprzychylniej odniósł się do mojej propozycji i przerobiliśmy wspólnie kilka prób wulkanizacji przywiezionego przeze mnie z Warszawy polimeryzatu.

Kauczuk został zmastykowany na zimnych walcach i przyrządzona została mieszanka.

Kauczuk butadienowy	100
Kazeina	3
Vulcacit D	1,5
ZnO (Kadox)	10
Kw. stearynowy	2
S	4

Mieszanka ta dała się dostatecznie przemięszać na zimnych walcach. Na walcach kalandra została wywalcowana w jednolitą skórę. W porównaniu z plantacyjnym kauczukiem nie wyglądało to zbyt pięknie. Zauważyć się dało mniejszą lepkość, niż u kauczuku naturalnego. Z wywalcowanej i sprasowanej skóry zostały przygotowane odpowiednio formowane płytki i te zostały wulkanizowane na łaźni olejowej przy t. 143°. Możliwe, że z powodu domieszki kazeiny wulkanizaty miały wygląd „ziarnisty", a niektóre wykazywały porowatość.

Również określenia pomiarowe nie były zachwycające.

Czas wulkaniz. min.	Moc rozrywowa K/cm² (porowate)	Wydłużenie w%
45	10	330
60	9	260
75	12	264

Moc rozrywowa kilkanaście razy gorsza, niż kauczuku naturalnego. Po dodaniu do powyższej mieszanki sadzy Mikronex w ilości 10% obj., licząc na kauczuk, otrzymano już znacznie lepsze wyniki. 60-cio minutowe ogrzewanie dało nam wulkanizaty o mocy rozrywowej 49 kg/cm² i wydłużenie 380%. Wystąpiło tu na jaw olbrzymie znaczenie domieszki sadzy.

Została jeszcze przeprowadzona próba otrzymania ebonitu. Po dopełnieniu pierwszej mieszanki siarką do ogólnej zawartości 30 części S na 100 cz. kauczuku, mieszanka była podgrzewana 45 minut w formie, a potem już w wodzie pod ciśnieniem przez 3 godziny przy 143°C., nie dając jeszcze twardej gumy. Następnie jednak przy dłuższym ogrzewaniu przy 147° w ciągu 6 godzin — dała normalny ebonit o oporności na zginanie 7,3 kg na 1 mm². Jest to już wartość odpowiadająca normalnym wymogom dla ebonitu.

Zapewne, recepta na przygotowanie mieszanki nie była tu szczęśliwie dobrana. Doświadczenia jednak, wykonane wtedy, w maju 1929 r. w Instytucie w Delft, były dla mnie dostatecznie orjentujące. A co ważniejsze, przekonałem się, że nietrudno będzie zaprowadzić już u siebie podobne próbne wulkanizowania. To też z wdzięcznością dla Dr. van Rosse wspominam te kilka dni przepracowane w jego Instytucie. Doskonałe próby uspokoiły mnie w znacznym stopniu co do możliwości zastosowania polimeryzatu butadienowego dla wytwarzania przedmiotów gumowych. Po powrocie do Warszawy, niezwłocznie zamówiłem potrzebne do przeróbki kauczuku aparaty i po pewnym czasie mogliśmy już na miejscu wulkanizować i sprawdzać wartość wulkanizatów.

Z czasem ustaliliśmy, że polimeryzat nasz daje gumę o mocy rozrywowej, dochodzącej do 200 kg/cm² (w mieszance z sadzą gazową). Przeprowadziliśmy nawet próby powlekania tkanin, które dały również zachęcające wyniki. Samo mastykowanie na walcach przechodziło niewątpliwie odmiennie nieco w porównaniu z kauczukiem plantacyjnym, zostało jednak ustalone, że polimeryzat butadienu można było wulkanizować, można było z niego wytwarzać przedmioty gumowe. Taki był stan prac na początku roku 1933.

Wspomniane, pozostające jeszcze luki nie pozwalały według mego zdania na podjęcie produkcji kauczuku na skalę fabryczną, gdyż taka produkcja nie wytrzymałaby kalkulacji obiektywnej i uczciwej, a poza krzykliwą i z natury rzeczy krótkotrwałą reklamą prestiżową p i e r w s z e ń s t w a w międzynarodowych zawodach kauczukowych, upadłaby, nie wytrzymując próby życia. Polski nie stać było na to. Wprawdzie zaprzecza takiemu twierdzeniu przykład Rosji, gdzie produkcja powstała w latach 30-tych, istnieje do dziś i niewątpliwie będzie dalej kontynuowana. Warunki rosyjskie były i są inne. Zasoby materialne olbrzymiego państwa dają możliwości przeprowadzenia nawet ryzykownych, nie uzasadnionych gospodarczo, poczynań, szczególniej, jeśli prowokują do tego motywy polityczne. A także istniały, niewątpliwie, zresztą one właśnie były słuszne.

Ludzie w Ministerstwie, którzy rozporządzali wówczas kredytami na prowadzenie prac nad kauczukiem, pragnęli zapewne takiego efektownego powodzenia, którego ja na dłuższą metę nie widziałem, rozumiałem natomiast, że prace w kierunku udoskonalenia należy dalej prowadzić. W normalnych warunkach bodaj że zdołałbym wytłumaczyć swój punkt widzenia i słuszność rozumienia. Tu jednak najwidoczniej, ubocznie jeszcze osobom trzecim zależało na zmianach osobowych — co odbywało się już poza moją wiedzą, to też stało się tak, że musiałem odejść od tej dość daleko bądź co bądź posuniętej pracy, nie zakończywszy jej.

Współpracowali ze mną m. in. inż. Tadeusz May w ciągu pierwszych kilku lat, następnie inż. Stępkowski, inż. Klonowski oraz kilku laborantów, spośród których wymienię Józefa Drzewińskiego i Stanisława Smolińskiego. Wymienionych z uznaniem wspominam za ich lojalny i poważny stosunek do wykonywanych wspólnie zadań.

Dla ścisłości chronologicznej należy dodać, że wzmiankowane wyżej rozpracowanie sposobu wytwarzania butadienu z jednego wyjściowego surowca, t. j. z samego spirytusu, zostało dokonane już później, w latach 1934/5 we własnym laboratorium prywatnym.

O wykonanych już w kraju pracach, dotychczas nic nie ogłaszałem, za wyjątkiem krótkiego referatu, wygłoszonego na II Zjeździe Chemików Polskich w Poznaniu (1929). Wymagała tego przeprowadzana w Ministerstwach finansujących prace zasada utrzymywania wyników w tajemnicy. W czasie powstawania wyniki tych prac niewątpliwie były nowościami. W 1929 roku np. nigdzie jeszcze nie było publikacji o wulkanizowaniu kauczuku butadienowego. Z punktu widzenia nowości naukowych niektóre z wyników dawno przestały być aktualnymi, ogłoszenie ich obecnie ma już raczej tylko znaczenie ustaleń historycznych.

S u m m a r y :

The author points out his contribution to the synthesis of butadiene from acetal or alcohol — acetaldehyde mixture as published in Russia (1914 — 1915) together with J. J. Ostromyslensky. His own research on producing butadiene rubber from ethylalcohol in Poland (1925 — 1935) is also described.

Otrzymywanie butadienu z ropy naftowej

Mgr. Edward Treszczanowicz.

Butadien stanowi ok. 75% Buny S—3, wzgl. GR—S, tj. najbardziej rozpowszechnionych gatunków kauczuku syntetycznego (25% przypada na styren).

I. L. Franklin [1]) zwraca uwagę, że 3/4 całej produkcji kauczuku syntetycznego w St. Zj., przypadało w r. 1944 na kauczuk butadienowy, przy czym jedną trzecią niezbędnej ilości butadienu otrzymywano z alkoholu etylowego, a dwie trzecie z ropy naftowej. W ten sposób przemysł naftowy St. Zj. w tym czasie dostarczał 45,8% produkowanego w kraju kauczuku syntetycznego.

Podstawą rozwoju metody otrzymywania butadienu z butanu w St. Zj. jest ogromna ilość taniego surowca w postaci węglowodorów C_4, pochodzących z krackingu katalicznego, destylacji benzyny (rafinerie) oraz z gazu naturalnego.

Należy zauważyć, że do produkcji butadienu nie używa się frakcji butano-butenowych z krackingu normalnego, niekatalitycznego, gdyż zawierają one zawsze związki acetylenowe, (winyloacetylen, metyloacetylen, metylocyklopropan), które powodują trudności przede wszystkim przy polimeryzacji butadienu.

Wg. Oberfell G. G. i Alden R. C. [2]) produkcja w St. Zjednoczonych węglowodorów C_4 w 1941 r. wynosiła 641380 hl na dobę; w tab. 1 podano produkcję C_4 w tys. baryłek/dobę; baryłka = 0,16 t.

Tablica 1.

Węglowodory	Przy krackingu		W rafineriach	Razem:
	w destylacji wstępnej	we właściwym krackingu		
Izobuten	—	18	—	18
n-buten	—	43	—	43
izobutan	17	30	67	114
n-butan	33	61	135	229
Razem tysięcy baryłek	50	152	252	404
lub hektolitrów	79379	241315	320690	641380

1) Refiner VIII. 23 Nr 8 (1944).

2) Oil & Gas. J. 26/XI, 41, 29, 36-37, 118 (1942).

Więcej niż połowę tych zapasów stanowi n-butan, a więcej niż jedną czwartą część—izobutan.

Z danych, zamieszczonych przez I. L. Franklina [1]) wynika, że w 1943 r. przerobiono na różne chemiczne produkty 1476,3 mljn. l. węglowodorów C_3 i C_4. W 1944 r. ilość ta zwiększyła się o 44%. Na produkcję wysokooktanowych paliw zużyto ok. 6,1 mljrd. l. węglowodorów C_3 i C_4. W 1944 r. produkcja ta zwiększyła się o 50%. W końcu do produkcji syntetycznego kauczuku w 1943 r. zużyto 208,2 mljn. l. węglowodorów C_3 i C_4. W 1944 r. produkcję tę zwiększono o 270%.

Kracking katalityczny jako źródło węglowodorów C_4.

Pierwotny rozpad cząsteczek przy katalitycznym i termicznym krackingu jest jednakowy. Jest to rozpad jednego z najsłabszych wiązań w cząsteczce z utworzeniem wolnych rodników. Dalsza przemiana tych rodników w obu wypadkach jest różna.

Przy termicznym krackingu wszystkie cząsteczki lekkie i ciężkie ulegają rozpadowi z odpowiednio różnymi szybkościami i rozkład zachodzi wg. mechanizmu reakcji łańcuchowej. Spontaniczny rozkład większych rodników razem z krackingiem lekkich frakcyj, warunkuje stosunkowo dużą wydajność gazu, szczególnie o małym ciężarze cząsteczkowym i o charakterze nienasyconym: głównie etylenu, propylenu obok małych ilości C_4. Węglowodorów pochodzących z krackingu termicznego nie stosuje się jednak, jak wspomniano wyżej, przy otrzymywaniu butadienu.

Przy krackingu katalitycznym węglowodorów w obecności katalizatorów kompleksowych, takich jak: chlorek glinu, glinokrzemiany, równocześnie z produktami rozpadu gazowemi i ciekłemi powstają substancje smołowo-węglowe, nie podlegające desorbcji z powierzchni katalizatora. Ostatnie są produktami stopniowego odwodornienia trwale związanych (w początkowym okresie krackingu) na katalizatorze cząsteczek surowca, poddawanego krackingowi. Obserwowana przemiana cząsteczek o największej fizyko-chemicznej sile przyciągania, trwale zaadsorbowanych, w koksowe substancje nie jest w tym wypadku procesem ubocznym, lecz stanowi, proces podstawowy krackingu katalitycznego.

Rozkładowi katalitycznemu ulegają tylko te cząsteczki surowca, które dostają się w sferę działania pola sił katalizatora. Mimo zajęcia powierzchni katalizatora przez warstwę trwale zaadsorbowanych, najbardziej wysokocząsteczkowych i nienasyconych węglowodorów surowca, pole sił katalizatora jest prawdopodobnie na tyle znaczne, że przejawia się również poza granicami tej warstwy, wytwarzając inną strefę zwiększonego stężenia i wywołując u cząsteczek tej warstwy osłabienie wiązań C—C.

Prowadzi to do rozpadu cząsteczek węglowodorów w miejscu jednego z najsłabszych wiązań.

Przemianie tej będą przede wszystkim podlegały duże cząsteczki surowca i produktów krackingu katalitycznego, wykazujące odpowiednio wielkie siły fizyko - chemiczne przyciągania. Cząsteczki o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, jak też większe cząsteczki, lecz o małej fizykochemicznej sile przyciągania, nie są zatrzymywane w polu sił, w rezultacie też nie ulegają krackingowi. Dzięki temu, kracking katalityczny charakteryzuje się dużą selektywnością, przy czym ta ostatnia uwarunkowana jest różnicą adsorbcji poszczególnych składników surowca, poddawanego krackingowi.

Uproszczony schemat mechanizmu krackingu katalicznego podano na rys. 1.

Przy krackingu katalitycznym cząsteczki bezpośrednio, nieodwracalnie, zaadsorbowane w porach katalizatora zostają stopniowo odwodorniane (III). Równocześnie zachodzi rozpad związanych słabiej w warstwie adsorbcyjnej (II), powierzchniowej, cząsteczek węglowodoru na rodniki (i częściowo przegrupowanie) oraz przyłączenie wodoru do wolnych wartościowości, powstających rodników [3]). (Rys. 1).

Wodór, wydzielający się z nieodwracalnie na katalizatorze zaadsorbowanej warstwy cząsteczek, przyłączając się do wolnych wartościowości rodników w momencie ich powstawania, **zabezpiecza przed powstaniem reakcji łańcuchowej, jak i spontanicznym rozkładem wtórnym rodników,** który ma miejsce przy krackingu termicznym.

Innym czynnikiem, wpływającym na charakter produktów krackingu katalitycznego, jest zwiększone stężenie cząsteczek w sferze działania pola sił katalizatora, gdyż ułatwia ono wymianę międzycząsteczkową i przebudowę rodników w cząsteczce (izomeryzację).

Wytworzone związki, posiadając mniejszy ciężar cząsteczkowy, prostszą budowę i mniejszą

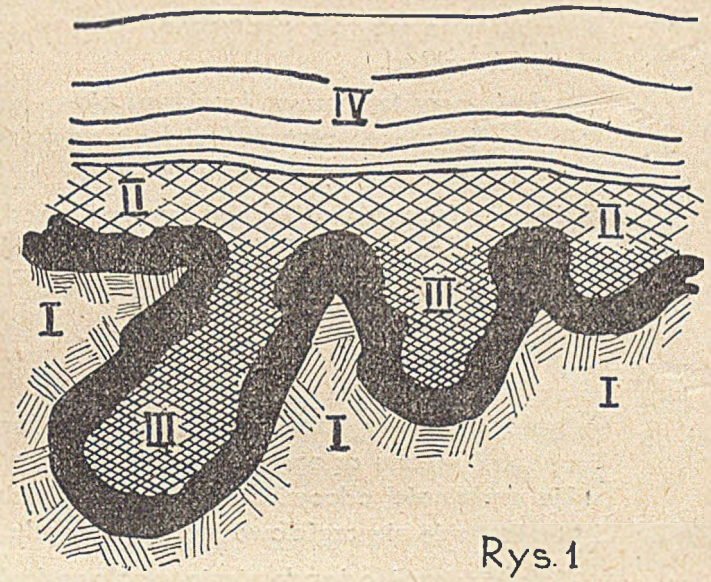
3) S. N. Obriadczyków „Mechanizm i chimizm kataliticzeskogo krekinga" 1946.

fiz.-chemiczną siłę przyciągania, nie będą zatrzymywały się w polu sił katalizatora, stąd też możliwości ich krackingu w tych warunkach można nie uwzględniać.

W rezultacie wydajność gazów zwykle jest nieduża i wynosi ok. 10% wydajności benzyny.

Należy zwrócić uwagę na ogromne ilości wodoru, jakie biorą udział we wspomnianej wyżej reakcji wymiany. W rezultacie tej bowiem reakcji otrzymuje się związki prawie całkowicie nasycone bez doprowadzenia z zewnątrz wodoru.

Schemat uproszczony mechanizmu krackingu katalitycznego /wg. S.N. Obriadczykowa/



I-Katalizator; II-warstwa adsorbowana; III-cząsteczki zaadsorbowane w porach i oddające wodór powierzchniowym warstwom cząsteczek adsorbowanych; IV-warstwa cząsteczek nieadsorbowanych, lecz znajdujących się w sferze działań pola sił.

Rys. 1

Wydajność benzyny przy krackingu katalitycznym gazolu wynosi 30—40% wag. przy jednokrotnym przepuszczeniu. Gaz składa się głównie z węglowodorów C_3 i C_4.

Typowy skład gazu z krackingu katalicznego na glinokrzemianach jest następujący:

H_2	— 5,4%	obj.
CH_4	— 9,9%	obj.
C_2H_4—C_2H_6	— 6,1%	obj.
C_3H_6	— 6,1%	obj.
C_3H_8	— 20,8%	obj.
izo C_4H_8	— 6,0%	obj.
n-C_4H_8	— 0,5%	obj.
izo-C_4H_{10}	— 42,9%	obj.
n-C_4H_{10}	— 3,3%	obj.

Ze zwiększeniem stopnia przemiany, wydajność gazów szybko wzrasta, lecz skład pozostaje w przybliżeniu ten sam.

Nasycony charakter produktów ciekłych i gazowych krackingu katalitycznego w odróżnieniu od nienasyconego — węglowodorów, pochodzących z krackingu termicznego, warunkowany jest intensywnym przebiegiem reakcji wymiany (przemieszczenia) wodoru.

Przewaga butanów, szczególnie izobutanu w gazach krackingu katalicznego, może być wyjaśniona następująco:

1. Dla normalnych węglowodorów parafinowych energia aktywacji wiązań C—C zmniejsza się w kierunku do środka cząsteczki, jednakże różnica w trwałości dwu sąsiednich wiązań zmniejsza się również w tym samym kierunku.

Energetyczne równoważniki wiązań C—C w położeniu:

jeden = 71, kal.
dwa = 64,4 — 65,4 kal.
trzy = 63,2 kal.

Różnica trwałości wiązań 3-go i 4-go, jak też jeszcze dalej położonych od końca łańcucha węglowego, praktycznie zanika.

W ten sposób w cząsteczce węglowodoru parafinowego:

C—C—C—C—C—C— . . . . .
1 2 3 4 5 6
. . . . . C — C — C — C — C — C
n-5 n-4 n-3 n-2 n-1 n

najbardziej prawdopodobny jest rozpad wiązania C—C między atomami węglowymi C_4 i C_{n-3} oraz nieco mniej prawdopodobny dla wiązań C_3—C_4 i C_{n-3}—C_{n-2}

2. Rozpad parafin na dwa rodniki zachodzi głównie w środku cząsteczki. Przyłączenie do rodników wodoru, wydzielanego przez trwale zaadsorbowaną warstwę, zabezpiecza przed ich dalszym rozpadem.

Stąd też węglowodory parafinowe niskocząsteczkowe dają mieszaninę węglowodorów o 3,4,5 atomach węgla.

3. Znacznie łatwiej od parafin ulegają rozkładowi przy krackingu katalitycznym olefiny, co łatwo można objaśnić ich dużą (w porównaniu z parafinami) siłą fizyko-chemicznego przyciągania. Rozpad olefin poprzedzony jest, jak wykazał J. Egloff i S. W. Lebedew, izomeryzacją, która prowadzi albo do otrzymania form, ulegających depolimeryzacji, przyczym prostszym produktem depolimeryzacji jest izobuten, lub też do form niezdolnych do depolimeryzacji.

Tak np. dwuamyleny ulegają rozpadowi głównie na C_6H_{12} i C_4H_8 lub C_5H_{10}.

Ogólnie biorąc, olefiny przy depolimeryzacji dają głównie izobuten, który ulegając uwodornieniu, przechodzi w izobutan.

Katalityczny kracking w obecności glinokrzemianów przebiega w temp. ok. 350° i wyżej. Ze wzrostem temperatury reakcja rozkładu termicznego powoduje wzrost zawartości węglowodorów nienasyconych w produktach krackingu i wydajności gazów oraz zawartości CH_4, C_2H_4 i C_2H_6.

Przy obniżeniu temp. od 350° do 200° coraz mniejszą rolę odgrywa reakcja wymiany wodoru, przy czym zmniejsza się również znaczenie nieodwracalnej adsorbcji, która jest charakterystyczna dla krackingu katalitycznego.

Główną reakcją katalizowaną w zakresie niższych temperatur (od 20° do 260°); jest depolimeryzacja olefin, jak też intensywna izomeryzacja, a przy niższej temp. (80° do 200°) polimeryzacja olefin.

Tak więc katalizatory glinokrzemowe stosowane przy krackingu zmieniają swą funkcję w zależności od temperatury.

Chemizm katalitycznego odwodorniania węglowodorów C_4.

Przy pirolizie produktów naftowych wiązanie C—C ulega rozerwaniu łatwiej, niż odszczepianie wodoru. Zgadza się to całkowicie z teorią energii wiązań.

Jak wiadomo, przy krackingu termicznym węglowodorów alifatycznych nasyconych, reakcje odwodorniania obserwuje się tylko dla butanu i węglowodorów niższych, przy czym już u butanu reakcja ta ma rolę podrzędną, głównie zaś zachodzi rozkład.

Jedynie przy termicznym krackingu etanu przy 750° i wyżej można otrzymać etylen z wydajnością do 79% na przereagowany etan.

Wydajności propenu i butenów przy krackingu termicznym odpowiednich węglowodorów nasyconych są znacznie mniejsze:

ok 50% C_3H_6 i tylko 10% C_4H_8.

Tymczasem przy katalitycznym odwodornianiu propanu i butanu osiąga się w 450—600° **wysokie wydajności** odpowiednich olefin, chociaż i tu obserwuje się częściowo reakcję rozpadu.

Katalizatorami odwodornienia węglowodorów alifatycznych są: tlenek molibdenu, cynku, chromu, manganu, glinu, wanadu i inne. Tlenek glinu lub tlenek chromu, osadzony na tlenku glinu pracują przy szybkości doprowadzania 1000—2000 obj. na 1 objętość katalizatora na godz. Przy tym głębokość przemiany wynosi 25—30% i wyżej, a 95% otrzymanych olefin posiada tę samą liczbę atomów węgla, co wyjściowy węglowodór. Równowaga odwracalnej reakcji.

$$C_nH_{2n+2} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H_2$$

przesuwa się w stronę odwodorniania ze zmniejszeniem ciśnienia i podwyższeniem temperatury. Jednakże w praktyce nie osiąga się stanu równowagi.

Dehydrogenizacja n-C_4H_{10} nad katalizatorem Cr_2O_3 — Al_2O_3 przy 525—575°, ciśn. atmosferycznym i szybkości doprowadzenia 1500 l/g. daje C_4H_8 z wyd. 85—92% na przereagowany C_4H_{10}. Przy jednorazowym przepuszczeniu butanu nad katalizatorem przemianie ulega ok. 40%.

Buten ulega odwodornieniu z wydajnością butadienu 33—34% na przepuszczony lub 80—90% na przereagowany buten, wg równania:

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3 \xrightarrow{600 - 650^\circ} CH_2 = CH - CH = CH_2 + H_2$$

buten — 1 pod zmniejszonym ciśnieniem b u t a d i e n

Węgiel odkładający się przy odwodornianiu na katalizatorze, jest produktem dalszej przemiany butadienu wg. równania:

$$C_4 H_6 = 3C + CH_4 + H_2.$$

Do określonej granicy odkładający się węgiel nie utrudnia odwodornienia, i nie katalizuje reakcji powstawania węgla.

Węgiel niekiedy nawet zwiększa aktywność katalizatora, prawdopodobnie w rezultacie tworzenia węglików, które rozpadając się „spulchniają" i aktywują granicę rozdziału składników katalizatora.

Należy zauważyć, że powstawanie węgla z przebiegiem reakcji odwodornienia, staje się coraz wolniejsze. Stąd wynika, że aktywne centry odwodorniania i rozkładu są różne.

Odkładający się węgiel nie katalizuje nowego powstawania węgla, gdyż zakrywa aktywne dla tej reakcji miejsca.

Możliwym więc jest przygotowanie katalizatora aktywnego w stosunku do odwodorniania i nieaktywnego w odniesieniu do powstawania węgla.

Technologia otrzymywania butadienu.

Podchodząc do zagadnienia otrzymywania butadienu z punktu widzenia wykorzystania węglowodorów C_4, należy zauważyć, że butadien otrzymuje się przez odwodornianie tylko n-butenu, wzgl. n-butanu. Ponieważ w n-butanie zawsze obecna jest pewna ilość izobutenu, przeto przed odwodornieniem należy z niego usunąć cały izobuten. Izobuten usuwa się chłodnym kwasem siarkowym. Otrzymany dwuizobuten przeprowadza się z powrotem w izobuten, który kieruje się do produkcji t.zw. kauczuku butylowego, lub też uwodorniając dwuizobuten, otrzymuje się izooktan, stosowany jako paliwo lotnicze.

Butadien otrzymuje się albo metodą dwustopniowego odwodornienia n-butanu, lub jednostopniowego odwodornienia n-butanu.

A. Adiabatyczny proces Houdry dla odwodorniania nasyconych węglowodorów parafinowych

Houdry[4]) rozpracował adiabatyczny proces odwodorniania węglowodorów od etanu do pentanu, dla otrzymania alkenów i alkadienów. Opublikowany uproszczony schemat tego procesu pokazano na rys. 1.

Dla adiabatycznego procesu Houdry potrzebne są następujące aparaty: rurowy piec lub ogrzewacz, dwie lub więcej komory reakcyjne, kompresory, absorbcyjne i destylacyjne aparaty dla wydzielania alkenów lub alkadienów z produktów odwodorniania. Warunki robocze w adiabatycznym systemie Houdry ustala się w ten sposób, by ilość ciepła, pochłaniana w endotermicznej reakcji odwodorniania, w przybliżeniu równała się ilości ciepła, gromadzącego się podczas egzotermicznej reakcji spalania węgla, odłożonego na katalizatorze.

Pojemność cieplną warstwy katalizatora w komorze reakcyjnej nastawia się na żądaną wartość, dodając do aktywnego katalizatora chemicznie i katalitycznie obojętny materiał, który jest akumulatorem ciepła. Jako katalizator stosuje się tlenek chromu, naniesiony na tlenek glinu, uformowany w kształcie kuleczek. Reakcja odwodorniania normalnie trwa od 7 do 15 minut, a więc tyle tylko wynosi cykl pracy katalizatora.

Wahania temperatury roboczej, w czasie procesu odwodorniania, zwykle nie przewyższają 28°. Robocze ciśnienie w komorze reakcyjnej utrzymuje się niżej od atmosferycznego, zwykle na poziomie 0,18 kg/cm^2. Optymalnymi warunkami dla powstawania butenu są temperatury w przedziale 566—593° i ciśnienie bliskie atmosferycznego, wtedy gdy butadien powstaje przy temperaturach wyżej 593° ok. 600° i przy ciśnieniach roboczych, wyraźnie niżej atmosferycznego (0,17 kg/cm^2).

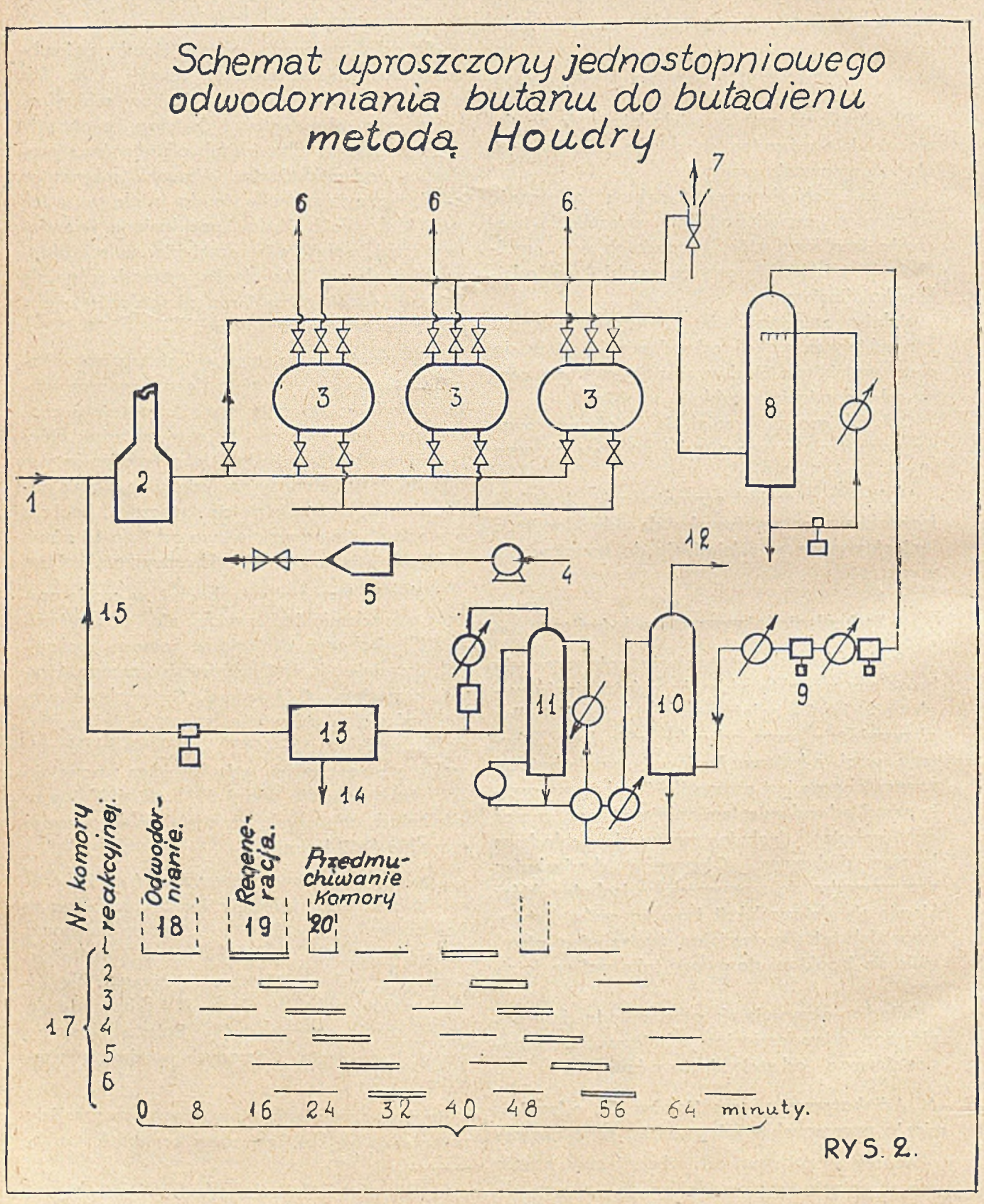
Zgodnie z podanym schematem (rys. 2), proces adiabatyczny odwodorniania przebiega w następujący sposób: n-butanowo-butenową frakcję (1) miesza się z zawracaną (15) frakcją butano-butenową. Mieszaninę ogrzewa się do temperatury reakcji w piecu (2) i skierowuje do baterii komór reakcyjnych (3). Bateria składa się zwykle z 6 komór, złączonych po dwie równolegle.

Pary węglowodorów nasyconych, po przejściu przez warstwę katalizatora w komorach reak-

4) Oil & Gas J. 31/41, 43, No 47, 210. 1945.

cyjnych, ulegają schłodzeniu drogą bezpośredniego cyrkulującego zraszania ich destylatem w kolumnie (8), poczem zostają sprężone w dwu stopniach (9) i skierowane do absorbera (10), z którego górą (12) odchodzi gaz i produkty rozkładu, przeznaczone do spalania. Nasycony olej, z dolnej części absorbera, kieruje się na desorber (11).

Wydzieloną frakcję C_4 kieruje się do urządzenia (13) dla ekstrahowania butadienu (14) dro-



RYS. 2.

gą selektywnego rozpuszczania lub rektyfikacji, połączonej z selektywnym rozpuszczaniem. Nie zmienioną część frakcji butanowo-butenowej (15) zawraca się do powtórnego odwodornienia.

Gdy w parujących komorach reakcyjnych, włączonych w system, katalizator na tyle pokryje się węglem, że aktywność jego obniży się do dopuszczalnego minimum, takie komory wyłącza się dla regeneracji katalizatora, a zamiast nich zostają włączone nowe komory ze zregenerowanym katalizatorem i tym sposobem praca instalacji trwa bez przerwy. Zużyty katalizator redukuje się z pomocą powietrza (tłoczonego z pomocą dmuchawy 4, przez przestrzegacz 5), w strumieniu którego cały węgiel na katalizatorze wypala się z określoną szybkością, ograniczoną tym, by nie dopuścić podwyższenia temperatury powyżej określonego poziomu.

Gazy z regeneracji wyprowadzane są nazewnątrz (6). Przed rozpoczęciem okresu roboczego z komór reakcyjnych usuwa się produkty spalania, ewakuując injektorem parowym (7).

W procesie wypalania obojętny, pojemny cieplnie materiał, zmieszany z katalizatorem, pochłania ciepło, wydzielające się przy spalaniu węgla na katalizatorze. Ciepło to następnie wykorzystuje się dla podtrzymania wysokiej temperatury reakcji w warstwie katalizatora w czasie reakcji odwodorniania.

Przełączanie komór reakcyjnych z jednej części cyklu roboczego na drugi odbywa się automatycznie, przy tym w zupełności wykluczona jest możliwość otwarcia jednej klapy komory, zanim druga jest jeszcze odkryta. Całkowicie usunięto możliwość wybuchu. Harmonogram procesu odwodorniania podano na rys. 2. (gdzie 17— porządkowe numery reakcyjnych komór; 18 — okres odwodorniania (butano-butenowej frakcji); 19 — okres regeneracji powietrzem; 20 — okres przedmuchiwania komory powietrzem).

Jako katalizator stosowany jest tlenek chromu, osadzony na tlenku glinu. Zaletą katalizatora jest prostota regeneracji, polegającej na wypalaniu odłożonego węgla drogą przepuszczania samego powietrza lub z parą wodną. Przy tym, po wypaleniu odłożonego koksu, aktywność katalizatora praktycznie całkowicie [5]) powraca do stanu początkowego.

5) Należy wspomnieć, że przy krackingu katalitycznym katalizator wytrzymuje ok. 10.000 takich regeneracji.

B. Dwustopniowy proces Perco dla odwodorniania n-butanu lub butenu do butadienu.

Proces opracowany został przez firmę Fillips Petroleum Co [6]) celem otrzymania butadienu z n-butanu. Opublikowany uproszczony schemat tego procesu przedstawiono na rys. 3. Proces ten polega na dwustopniowym odwodornianiu.

W pierwszym stopniu odwodornia się n-butan do butenu, który można alkilować z izobutanem na lotnicze i samochodowe alkilaty. W wypadku, gdy fabryka produkuje i benzynę lotniczą i surowce dla kauczuku syntetycznego, co jest często praktykowane w St. Zj., proces odwodorniania daje dużą elastyczność i możność zaopatrywania w butan tych obu rodzajów produkcji, kierując butan do działu, gdzie jest bardziej w danej chwili potrzebny.

Odpowiednio do podanego schematu, proces przebiega następująco: mieszaninę świeżych i zawracanych do obiegu (1) porcji n-butanu odparowuje się, przegrzewa (2) i przepuszcza przez rurki komór reakcyjnych (3). Po jednokrotnym przepuszczeniu n-butanu, tylko część doprowadzonego surowca ulega odwodornieniu w pierwszym stadium procesu. Stosując absorbcję destylatem, selektywną absorbcję i rektyfikację, przeprowadza się rozdzielenie produktów odwodorniania, wychodzących z komór reakcyjnych. Przy tym oddzielany jest w chłodnicy (4) wodór i frakcja gazu suchego (16), dalej frakcje C_5 plus węglowodory cięższe (5). Nieodwodorniony n-butan (7) zawracany jest do pierwszego stadium odwodorniania, a buteny (8) kierowane są do drugiego stadium (9—10) dla przemiany w butadien.

W drugim stadium odwodorniania, jak wynika z podanego schematu, surowiec butenowy odparowuje się, przegrzewa w piecu drugim (9) i razem z przegrzaną parą wodną dla zmniejszenia intensywności wydzielania węgla przepuszczany jest nad katalizatorem w komorze reakcyjnej (10) przy stosunkowo wysokiej temperaturze i niskim ciśnieniu.

W drugim stadium odwodorniania mają miejsce takie same uboczne reakcje, jak i w stadium pierwszym.

Rozdzielenie produktów odwodorniania w drugim stadium, przeprowadza się zupełnie tak samo, jak i w pierwszym stadium.

W procesie obu przedstawionych reakcji odwodorniania, w komorach reakcyjnych odkłada

6) Oil & Gas., J. 31-III, 43, Nr. 47, 211, 1944.

się na katalizatorze węgiel. W miarę tego, jak węgiel ten zmniejsza aktywność katalizatora, usuwa się go, spalając. Ciepło spalenia węgla na katalizatorze z pomocą gazów kominowych, przenosi się w strefie reakcji odwodorniania dla podtrzymywania temperatury koniecznej dla przebiegu reakcji. Przy tym, gorące gazy kominowe spalinowe opływają rurki reakcyjnej komory, wypełnione katalizatorem. Bardziej szczegółowe dane o rozpatrywanych procesach fabrycznych, niestety, nie zostały opublikowane.

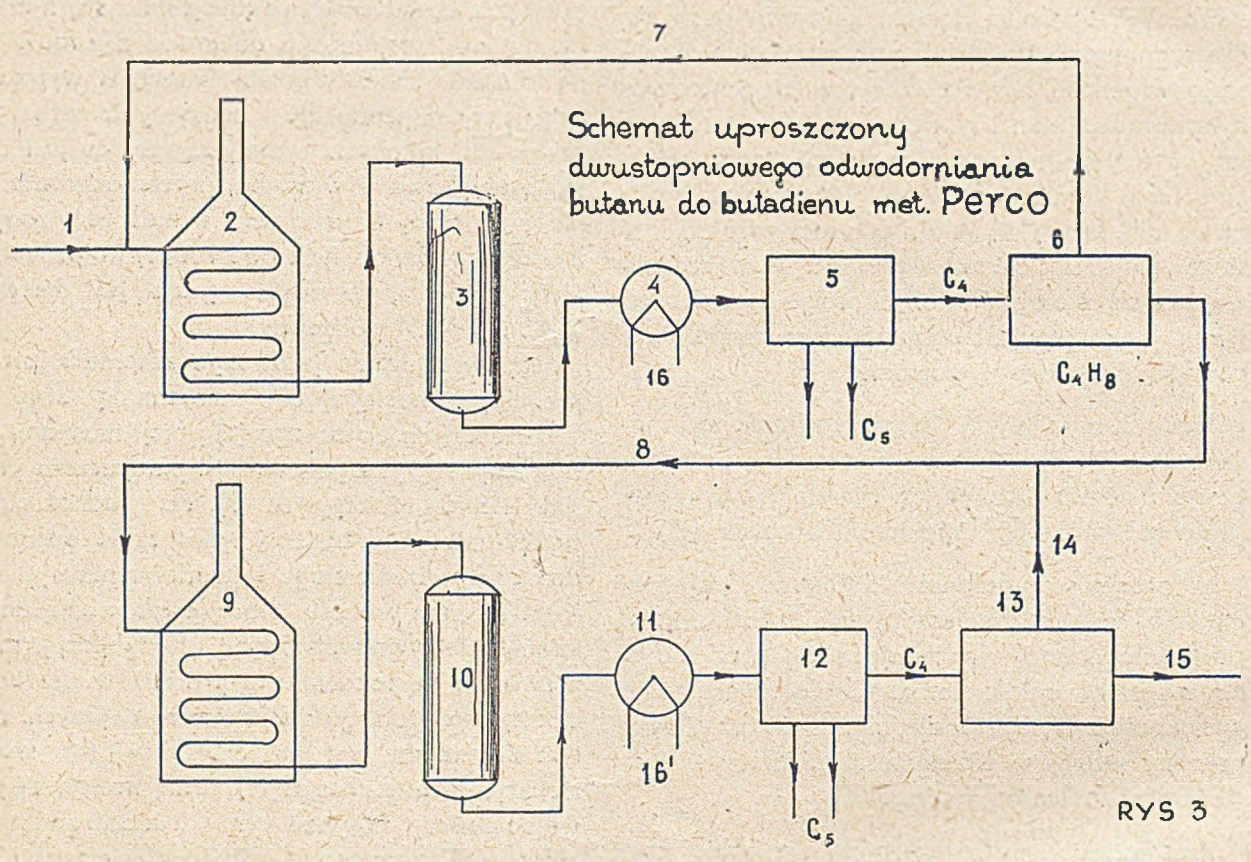
* * *

Niżej przedstawiona została praca nowszych zakładów, przerabiających ropę w U. S. A., ze szczególnym nastawieniem na otrzymywanie surowca dla produkcji kauczuku.

J. H. Kunkel [7]), opisując fabrykę firmy Cities Service w Lake Charles, wskazuje, że fabryka zaopatruje w buten specjalną państwową fabrykę butadienu o produkcji 55.000 ton rocznie. Butadien ten przesyłany jest dalej do sąsiedniej fabryki sztucznego kauczuku (również państwowej).

Do fabryki butadienu przesyła się, jak już wyżej podano, butanobutenową frakcję z instalacji przeróbki ropy w Lake Charles.

Frakcję tę kieruje się do aparatury izobutenu, gdzie usuwa się z niej chłodnym kwasem siarkowym izobuteny, które przy tym polimeryzują i w postaci dimerów powracają do fabryki przeróbki ropy.



RYS 3

We frakcji butano-butenowej pozostaje po tym mieszanina izobutanu, n-butanu i n-butenów, kierowana do działu butenu. Tu, z pomocą metody destylacji ekstrakcyjne usuwa się z niej n-buteny, a pozostający n-butan i izobutan razem z dimerami, idącymi z pochłaniania z pomocą kwasu siarkowego w niskiej temperaturze, powracają do instalacji alkilującej izobutan w podstawowej fabryce w Lake Charles.

Wydzielone w fabryce butadienu n-buteny rozcieńcza się parą wodną i następnie odwodornia katalitycznie.

Reakcyjne komory, zapełnione **nieruchomą warstwą katalizatora, pracują w cyklu, składającym się z reakcji odwodornienia i regeneracji katalizatora.** Produkty odwodornienia kondensują się z pomocą amoniakalnej chłodnicy, a następnie ochładzane są cyrkulującym olejem, przenoszącym ciepło do innych aparatów fab-

7) Kunkel I. H. Petrol. Engineer, VII, 15, Nr. 11 68—70, 74—100. 1944.

rycznych np. odparowalników u dołu kolumn, rurkowych zagrzewaczy itp. Frakcję C_4 z reakcyjnych komór kieruje się do aparatów dla usunięcia butadienu, który następnie magazynuje się.

Fabryka butadienu w Rart - Neches (Texas) Neches Butane Products Co.

Thornton[8]) D. P. opisuje nową, największą na świecie fabrykę butadienu, obliczoną na produkcję 100.000 ton butadienu (z ropy) w ciągu roku. Z tej ilości otrzymuje się rocznie 120.000 t kauczuku syntetycznego typu GR-S. Pięć wielkich rafinerii St. Zj., znajdujących się w rejonie i w pobliżu nowej fabryki butadienu, prowadzi proces katalitycznego krackingu w ten sposób, by otrzymać frakcję butano-butenową, silnie wzbogaconą w buten.

W fabryce butadienu miesza się różne butano-butenowe frakcje, następnie zawarte w tej mieszaninie buteny (1-buten i 2-buten) katalitycznie zostają odwodornione do butadienu. Butadien doprowadza się do 98,5% stężenia, a oddzielony n-butan, izobutan i izobuten (ostatni w postaci dimeru) powracają do rafinerii dla dalszej przeróbki ich na wysokooktanowe składniki paliw lotniczych.

Odwodornianie butenów do 1,3 butadienu prowadzi się w obecności katalizatora przy wysokiej temperaturze i niskim ciśnieniu. Autor nie podaje warunków reakcji odwodorniania i składu katalizatora.

Surowiec wyjściowy, w tej postaci, w jakiej otrzymuje się go w rezultacie katalitycznego krackingu z rafinerii, składa się z n-butanu, izobutanu, 1-butenu, 2-butenu i izobutenu. Obecnie są zwykle nieduże ilości propanu i pentanów.

Dostarczany przewodami surowiec, przechowuje się w zbiornikach pod ciśnieniem. Kierowany ze zbiorników surowiec wyjściowy przemywany jest najpierw roztworem wodorotlenku sodu dla usunięcia lotnych związków siarki.

Następnie w kolumnie destylacyjnej rozdziela się na dwa produkty: w parach, górą kolumny odbiera się mieszaninę 1-butenu, izobutenu i izobutanu, w niedogonie pozostaje mieszanina 2-butenu i n-butanu. Produkt, odbierany w postaci pary, kieruje się do instalacji polimeryzacji kwasem siarkowym, gdzie izobuten przechodzi w dwuizobuten i odprowadza się z tej instalacji, a izobutan i 1-buten pozostają niezmienione. Mieszanina ich stanowi drugi produkt, otrzymywany w tej instalacji. Mieszaninę ostatnią rozdziela się na części składowe z pomocą destylacji ekstrakcyjnej, przy zastosowaniu selektywnego rozpuszczalnika.

Niedogon z pierwszej kolumny rektyfikacyjnej, stanowiący mieszaninę 2-butenu i n-butanu, najpierw przepuszcza się przez kolumnę „pentanową" dla odpędzenia wszystkich pentanów C_5 i dopiero potem zostaje rozdzielony na kolumnie drogą ekstrakcyjnej destylacji w obecności selektywnego rozpuszczalnika.

Buteny, otrzymywane w obu podanych wypadkach destylacji ekstrakcyjnej są łączone i stanowią produkt wyjściowy dla katalitycznego odwodorniania. W produkcji butadienu dwuizobuten i izobutan nie znajdują żadnego zastosowania i dlatego, jak było wyżej podane, zawracają do rafinerii, do produkcji benzyny lotniczej.

Reakcję odwodorniania butenów przeprowadza się przez zmieszanie przegrzanej pary z butenami przy niskich stosunkowo temperaturach i przepuszczenie mieszaniny tej przy wysokiej temperaturze przez nieruchomą warstwę katalizatora. Przegrzewanie pary wodnej i ogrzewanie butenów przeprowadza się w piecach rurowych z wężownicą i z podgrzewaniem ogniowym. Gazowe produkty odwodorniania butenów z komór reakcyjnych, przepuszcza się przez kotły rurkowe, w których kosztem ciepła tych gazów zostaje wytworzona nasycona para wodna. Nieco ochłodzone tą drogą produkty gazowe zostają dochłodzone w wymiennikach cieplnych i następnie zostają skierowane do kompresorów, skąd dalej przesyłane są do oczyszczenia. Schłodzona i sprężona w kompresorze mieszanina gazowych produktów procesu odwodorniania składa się z butadienu, wodoru, nieprzereagowanych butenów, pary i innych ubocznych produktów reakcji odwodorniania. Mieszaninę tę przepuszcza się przez absorbcyjną kolumnę, gdzie z mieszaniny odprowadza się tylko wodę i wodór. Inne węglowodory zostają wymyte ligroiną.

Po kolumnie absorbcyjnej przepuszcza się mieszaninę przez kolumnę odpędzającą propan, na dnie której zbiera się mieszanina butadienu i nieprzereagowanych butenów.

Ostatnie oddziela się od butadienu, drogą destylacji ekstrakcyjnej w obecności selektywnego rozpuszczalnika, tak, że w rezultacie otrzymuje się butadien o stężeniu 98,5%.

---

8) Nat. Petrol. News, Tech. Sect., 1.III, 36, Nr. 9 121—127, 1944.

Wydzielanie butadienu.

Wydzielanie czystego butadienu z mieszaniny poreakcyjnej butanów, butenów, izobutenów itp., jest utrudnione na skutek nieznacznej różnicy w prężnościach par i temperaturach wrzenia tych węglowodorów.

Operacja wydzielenia czystego butadienu z mieszaniny węglowodorów utrudniona jest jeszcze dlatego, że alkeny i alkadieny łatwo polimeryzują nie tylko przy ogrzaniu, lecz również przy magazynowaniu. Od polimeryzacji na skutek magazynowania, butadien zabezpiecza się przez dodatek bardzo małych ilości odpowiedniego, chemicznego inhibitora polimeryzacji.

Jako inhibitor stosowano dotychczas hydrochinon. Ostatnio poleca Shell Development Co (Pat. ang. 569412/1945) katechol lub też alkilowany katechol.

W tym samym celu poleca pat. amer. 2415009-1947) p-aminofenol, N-benzylo - p - aminofenol lub p-fenylenodwuaminę w ilości 0,01-0,02%.

Dla wydzielenia butadienu z mieszaniny z innymi węglowodorami, należy stosować chemiczny sposób lub też selektywne rozpuszczanie.

Jako selektywne rozpuszczalniki dla usunięcia butadienu i izobutenu (w wypadku oczyszczania butadienu otrzymywanego z butanu) wg. W. L. Nelsona[9]) były zaproponowane następujące ciecze: wodne roztwory etylenochlorohydryny, etylenoglikolu, gliceryny, acetonu, monoetanolaminy i chlorku miedzi (w roztworze chlorku amonu), spirytus odwodniony, nafta, benzen, benzyna, terpentyna, tetralina, ciekły bezwodnik siarkowy, bezwodnik kwasu maleinowego, wodny roztwór boraksu, wodny roztwór octanu rtęci. Najgorszym z tych rozpuszczalników jest nafta, z której nie udaje się potem całkowicie odpędzić butadienu. Najlepszym z rozpuszczalników jest bezwodnik kwasu maleinowego, lecz jest on drogi i deficytowy. Roztwory miedzi powodują silną korozję metali, spirytus, jako rozpuszczalnik butadienu jest mało skuteczny. Benzyna, nafta, woda, spirytus i benzol są tanie, ale rozpuszczalność w nich butadienu mało różni się od rozpuszczalności innych węglowodorów. Najlepszymi rozpuszczalnikami butadienu są wodne roztwory, przy czym najodpowiedniejsze z nich są roztwory chlorku miedzi i dwutlenku siarki.

9) Nelson W. d. Oil a. Gas J., 6/VIII, vol 41. Nr. 13 str. 50, 1942.

Proces usuwania butadienu z rafineryjnych i innych gazów składa się z następujących operacyj:

1. pochłonięcie gazów olejem absorbcyjnym;
2. odpędzenie mieszaniny węglowodorów z oleju absorbcyjnego;
3. wydzielenie frakcji C_4 w kolumnie dzwonowej;
4. usuwanie butadienu z frakcji C_4, z pomocą jednego z podanych rozpuszczalników w operacji według zasady przeciwprądu;
5. Oddestylowanie butadienu z rozpuszczalnika, lub naodwrót;
6. usunięcie śladów rozpuszczalnika z odpędów frakcji C_4;
7. Stężenie butadienu z zastosowaniem przemywania wodą.

W procesie wydzielania czystego butadienu wg. Nelsona stosowane są procesy dobrze zbadane i ogólnie rozpowszechnione w technologii chemicznej jak:
usuwania cieczy z pomocą innej cieczy, desorbcja, odparowywanie, przemywanie, rektyfikacja itd.

O przemysłowych metodach oczyszczania butadienu w czasie wojny nic nie publikowano i dopiero teraz, po zakończeniu wojny, można oczekiwać ukazania się wiadomości, dotyczących tego zagadnienia.

W ostatnim czasie ukazało się kilka patentów, dotyczących wydzielania butadienu. I tak proponowane są:

1. Jako selektywny rozpuszczalnik roztwór amoniakalny octanu miedzi (pat. amer. 2417048, 2419350, 2420906 (1947) oraz sole miedzi, rozpuszczone w pirydynie (pat. ang. 568818 - 1945);
2. Mieszanina o dużej selektywności, składająca się z trójetanoloaminy i metanolu (Smith A. S. i Braun T. B. Ind & Eng. Chemistry Ind. Ed. **37, Nr. 1,** 1047-52 (1945);
3. Nitroparafiny, jako selektywne rozpuszczalniki (Pat. ameryk. 2418335, 2419335 (1947);
4. Metyloamina jako czynnik azeotropujący dla usunięcia butylenu z mieszaniny z butadienem (Pat. amer. 2414639/1947);
5. Amoniak i woda jako czynniki azeotropujące dla usunięcia butylenu Trans. Am. Instr. Chem. Engers. **42,** 815-26 (1946).

Koszty produkcji butadienu z butanu

zostały zebrane przez H. Barrona [10]). Dla produkcji ok. 82,5 t. butadienu dziennie przedstawiają się one następująco:

Katalityczna dehydrogenizacja butanu i butenu jest prawdopodobnie w obecnym czasie najbardziej ekonomiczną metodą otrzymywania butadienu.

Tablica 2.

	Koszty produkcji		Koszty inwestycji
	całkowite w dolarach	na 1 kg. butadienu w centach	
Katalityczna dehydrogenizacja butanu	3.800.—	4,6	2.600.000.—
Koncentracja butenu (przy pomocy H_2SO_4)	2.900.—	3,6	1.700.000.—
Niekatalityczna dehydrogenizacja butenu	3.000.—	3,6	1.800.000.—
Koncentracja butadienu	2.800.—	3,4	1.600.000.—
n-butan (surowiec)	1.700.—	2,0	1.900.000.—
Razem:	14.200.—	17,2	9.600.000.—

Koszt 1 kg. butadienu tą metodą wynosi ok. 17,2 ctn., Dla metody Houdry podaje H. Barron nieco niższy koszt butadienu, a mianowicie 12,8 ctn. za 1 kg.

[10]) H. Barron „Modern Synthetic Rubbers" 118 (1945).

Summary:

A description of a source for obtaining of butadiene from distilation of mineral oil and catalytical cracking is given. The author describes also chemical processes, technique of catalytic cracking and dehydrogenation of hydrocarbons leading to preparation of butadiene. Details of the separation of butadiene from a gaz mixture are summarised.

Przemysł melasowy cukrowni „Chełmża"

Inż. S. Zagrodzki

Cukrownia Chełmża

Przy przerobie buraków w cukrowniach otrzymuje się oprócz cukru produkty uboczne, jak wysłodki, melas i błoto defekacyjne. Wysłodki otrzymują plantatorzy na paszę dla inwentarza. Błoto defekacyjne służy jako nawóz; specjalnie pożądane dla gleb kwaśnych o niskim pH. Melas, najbardziej wartościowy z produktów ubocznych, używany również jako pasza, jest cennym surowcem chemicznym.

Melas jest to gęsta czarno - brunatna ciecz, często o zielonkawym odcieniu, o słabo alkalicznym odczynie, której ciężar właściwy wynosi około 1,40, o zawartości około 80% substancji suchej, o gęstości 40 — 43° Bé i słabym specyficznym zapachu; czystość melasu, a więc stosunek zawartości cukru do ilości substancji suchej, jest niższy od 65%. Melas zawiera około: 50% cukru, 20% organicznych niecukrów, 10% popiołu i 20% wody, co odpowiadałoby czystości 62,5. Na 20% organicznych niecukrów składają się kwasy organiczne, kwas mlekowy, pentozany, a przede wszytkim organiczne związki azotowe, betaina, oraz inne aminokwasy, jak kwas glutaminowy, asparaginowy, leucyna, izo-

leucyna, tyrozyna itp. w ogólnej ilości 1,5 — 2% N na melas.

Na 10% popiołu składa się przede wszystkim potas 5%, sole sodowe, wapniowe, ślady magnezu, żelaza, kwasu fosforowego itd. Analiza melasu wykazuje dość poważne wahania składu chemicznego, zależne od roku, opadów atmosferycznych, nawożenia i różnych warunków pracy.

Produkcja melasu w Polsce waha się w dość szerokich granicach; wynosiła ona w poszczególnych latach:

1931 — 32	70.146 ton
1932 — 33	86.005 „
1933 — 34	53.476 „
1934 — 35	76.349 „
1935 — 36	75.134 „
1936 — 37	79.260 „
1937 — 38	103.307 „
1938 — 39	91.000 „
1945 — 46	49.000 „
1946 — 47	103.096 „
1947 — 48	125.000 „

Ilość melasu zależy od ilości przerobionych buraków i waha się od 2,7 do 4,0%.

Cukrownia Chełmża wyprodukowała w kampanii 1945/46 roku — 5.070 ton, w 1946/47 r. — 4.406 ton, w 1947/48 r. — 5.352 ton melasu.

Najważniejszym składnikiem melasu jest cukier (około 50%). Z cukru tego można produkować: alkohol etylowy, drożdże, butanol i aceton, glicerynę, kwas mlekowy, kwas cytrynowy, węgiel aktywowany, barwniki itp.

Cukier, zawarty w melasie, można wydobyć różnymi sposobami:

1) Metodą osmotyczną (najstarszą), wynalezioną w r. 1864 przez Dubrunfaut.

2) Metodą wapienną, ulepszoną przez Steffena.

3) Metodą strontową, opracowaną przez Fleischerów w r. 1871.

4) Metodą barytową, ostatnio najwięcej używaną.

Ostatnimi trzema metodami otrzymano w Niemczech w 1912/13 r. przeszło osiemdziesiąt tysięcy ton cukru. Obecnie w Polsce melasu nie odcukrza się.

Można otrzymać z melasu różne rodzaje drożdży: prasowane piekarskie, odżywcze, pastewne, stosowane jako specjalne pasze lub wyciągi drożdżowe. Ze 100 kg melasu i 19 kg soli amonowych i fosforowych otrzymuje się 80 kg prasowanych drożdży piekarskich. Zdolność produkcji drożdży piekarskich w Polsce przewyższa znacznie zapotrzebowanie.

Przy pomocy pewnych bakterii, drogą fermentacji można otrzymać z cukru, zawartego w melasie butanol i aceton. Do fermentacji stosuje się bakterie Clostridium acetobutylicum. Ze 100 kg melasu otrzymuje się 7,5 kg butanolu, 5 kg acetonu i około 2,5 kg etanolu. W Polsce wybudowano w r. 1939 fabrykę butanolu i acetonu w Chodorowie. Obecnie wykańcza się budowę takiej fabryki w Raciborzu na Śląsku.

Również drogą fermentacji można otrzymać z melasu glicerynę. Cooking i Kilby oraz Connstein i Lüdecke opracowali odpowiednie metody. Ze 100 kg melasu otrzymuje się do 17 kg gliceryny. W Polsce próby nad otrzymaniem gliceryny przeprowadzał inż. Tadeusz Śliwiński w Gnieźnie. Fabrykę gliceryny buduje się w Józefowie koło Błonia pod Warszawą.

Kwas mlekowy i masłowy otrzymuje się za pomocą bakterii kwasu mlekowego. Ze 100 kg melasu otrzymuje się 25 — 40 kg kwasu mlekowego. Produkcja kwasu mlekowego w Polsce jest niewystarczająca, jednak, w najbliższym czasie zostanie powiększona.

Kwas cytrynowy można otrzymać przy stosowaniu pewnego gatunku pleśni. (Aspergillus niger). Ze 100 kg melasu otrzymujemy 15 — 22 kg kwasu cytrynowego. W Polsce próby z kwasem cytrynowym przeprowadzał ś. p. prof. Chrząszcz, a obecnie dr Jan Kovats w Raciborzu.

Oprócz wymienionych produktów fermentacji otrzymać można z melasu węgiel aktywowany „Carbonal", typu Collactivitu. Przez karmelizację cukru, zawartego w melasie, otrzymuje się barwniki, stosowane do barwienia piwa. W Ameryce otrzymują barwnik, podobny do indygo. Melas znajduje także zastosowanie w formiarstwie, przy usuwaniu kamienia kotłowego itp.

Największe jednak ilości melasu w Polsce przerabiane są na alkohol etylowy. Przed wojną gorzelnie melasowe przerabiały u nas na spirytus przeszło trzydzieści tysięcy ton melasu rocznie. Obecnie produkcja melasu przekroczyła znacznie 100 tysięcy ton, a należy spodziewać się, że jeszcze wzrośnie.

Z tej przyczyny w roku 1945 powstała myśl wybudowania przy największej w Polsce cukrowni w Chełmży specjalnej fabryki, która oparłaby swą produkcję na tym surowcu.

Ponieważ racjonalna nowoczesna fabryka musi posiadać ze względu na koszt produkcji odpowiednie rozmiary, przyjęto za podstawę przerób 15 — 20 tysięcy ton melasu rocznie. Ze względu na brak paliw płynnych, oraz stale wzrastającą motoryzację w Polsce, produkcję alkoholu bezwodnego z melasu uważano za najodpowiedniejszą. W ten sposób, przez zastosowanie spirytusowych mieszanek pędnych obok benzyny syntetycznej, będzie można zaoszczędzić znaczne ilości benzyny.

Ministerstwo Przemysłu, w porozumieniu z Ministerstwem Skarbu i Min. Rolnictwa, wydało zezwolenie na budowę wytwórni alkoholu bezwodnego. Władze Min. Przemysłu i Dyrekcja Państwowego Monopolu Spirytusowego zdecydowały, że do produkcji alkoholu bezwodnego należy zastosować destylację azeotropową przy pomocy benzenu i benzyny.

W tym celu opracowano przy współudziale Centralnego Biura Aparatury Chemicznej Zjednoczenia Przemysłu Kotlarskiego specjalną metodę i aparaturę, która pozwalałaby wprost z brzeczki melasowej otrzymywać alkohol bezwodny.

Zadanie powyższe było dość trudne, gdyż dotychczasowe metody produkcji sposobem Ricard Allenez „Usine de Melle", zastosowane przed wojną w Żyrardowie, nie dały pożądanych rezultatów. Musiano tam rozdzielić produkcję na 2 etapy: wytwarzać najpierw spirytus, a następnie z surówki odwadniać alkohol.

Niezależnie od tego, przy planowaniu fermentacji, zastosowano najnowsze sposoby otrzymywania brzeczki w kadziach zamkniętych z możliwością zastosowania metody pracy ciągłej, opartej na doświadczeniach technologicznego laboratorium badawczego w Chełmży.

Przy opracowaniu schematu gospodarki cieplnej, zwrócono specjalną uwagę na wykorzystanie ciepła odpadkowego wód gorących, oraz ustawienie wyparki przeciwprądowej, dotychczas niestosowanej.

Dnia 16 czerwca 1946 r. odbyło się uroczyste poświęcenie kamienia węgielnego pod budowę nowej fabryki.

Budynek wytwórni, 34 m wysoki, jest całkowicie ogniotrwały, wykonany z żelbetu, o stropach grzybkowych i płaskich dachach, również ze skorupy żelbetowej. Ze względu na wysokość zaopatrzony został w dźwig elektryczny osobowo - towarowy. Położenie budynku wybrano przy bocznicy kolejowej, w pobliżu wielkich zbiorników melasowych o pojemności kilku tysięcy ton.

Niektóre urządzenia zostały przydzielone przez Centralny Zarząd Przemysłu Cukrowniczego. Państwowy Monopol Spirytusowy przydzielił część kolumn destylacyjnych oraz miedź ze zniszczonych i nieużytecznych aparatów. Reszta urządzeń, jak kadzie fermentacyjne, odbieralniki, zbiorniki powietrza, wody i alkoholu, wymieniacze ciepła, chłodnice i niektóre pompy, a nawet kompresor powietrza, zostały wykonane w warsztatach Cukrowni Chełmża.

W przemysłowych gorzelniach melasowych fermentację prowadzi się zazwyczaj w ten sposób, że z melasu, odpowiednio rozcieńczonego i zakwaszonego, przygotowuje się drożdże w kadziach drożdżowych otwartych; następnie dodaje się otrzymane drożdże do rozcieńczonego lekko zakwaszonego melasu w kadziach fermentacyjnych, gdzie po upływie 48 lub 72 godzin — w zależności od prowadzenia fermentacji i dodawanych porcji melasu — otrzymuje się odfermentowaną brzeczkę. Brzeczka idzie wprost na kolumnę roboczą, gdzie oddestylowuje się surowy spirytus o mocy 92°.

W wytwórni chełmżyńskiej starano się zastosować takie metody, które pozwoliłyby otrzymać jak najlepsze rezultaty stosunkowo najmniejszym kosztem i przy jak najmniejszym zużyciu aparatury. Przede wszystkim zainstalowano legalizowaną wagę melasową, która pozwala dokładnie ustalić ilość zużytego surowca. Zważony melas podają pompy przez wymieniacze cieplne, ogrzewane gorącym melasem, następnie przez wymieniacz cieplny, ogrzewany gorącą wodą, do sterylizatora, ogrzewanego parą powrotną. Ze względu na trudności i odległy termin dostawy separatorów do klarowania melasu, zamiast nich zastosowano do cedzenia melasu cedzidła woreczkowe Prokscha. Ze sterylizatora, nieco rozcieńczony melas, zostaje przecedzony, następnie oddaje ciepło we wspomnianych wymieniaczach ciepła, a po ochłodzeniu wodą do temperatury trzydziestu kilku stopni, zbiera się w zasobniku. Dla hodowli czystej kultury drożdży są specjalne propagatory, a dla produkcji drożdży jest tylko jedna kadź drożdżowa o pojemności 30 m^3, chociaż do fermentacji jest przewidzianych 8 kadzi fermentacyjnych o pojemności 60 m^3 każda. Do przechowania większej porcji czystych drożdży wytwórnia posiada specjalną chłodnię, aby w razie powstałego zakażenia

można było bezzwłocznie po wysterylizowaniu kadzi drożdżowej rozmnożyć w krótkim czasie potrzebną ilość zdrowych drożdży.

Część melasu z zasobnika rozcieńcza się, zakwasza, dodając do niego pożywki mineralne, oraz ochłodzone buliony, powstałe z ugotowania poddanych autolizie zawróconych drożdży, i wprowadza sposobem półciągłym do hermetycznie zamkniętej kadzi drożdżowej.

W kadzi drożdżowej przy pracy półperiodycznej, prowadzi się, poddając je przewietrzaniu, rozmnażanie drożdży przy kwasowości 1,2° Delbrücka, utrzymując w jednym mm^3 ponad 100.000 komórek. Prócz tego kadź drożdżowa jest stale zaopatrywana w mleczko drożdżowe, poprzednio przemyte i zakwaszone, pochodzące z separatorów, w których odwirowuje się odfermentowaną brzeczkę. W ten sposób, pomimo posiadania jednej tylko kadzi drożdżowej, można zaopatrzyć w dostateczną ilość drożdży wszystkie 8 kadzi fermentacyjnych, skracając czas fermentacji do 48 godzin, a czasem nawet poniżej tego.

Fermentację można prowadzić systemem periodycznym porcjowym, używając powietrza jedynie do mieszania, albo też systemem ciągłym. Wszystkie kadzie są hermetycznie zamknięte, a wytworzony dwutlenek węgla zostaje odprowadzony przez specjalną przeciwprądową, wodną płuczkę na zewnątrz. Temperaturę w kadzi drożdżowej utrzymuje się około 30°, a w kadziach fermentacyjnych od 31 — 35°. Dla zaoszczędzenia kwasu siarkowego, fermentację prowadzi się przy 0,4 — 0,6° Delbrücka, otrzymując w odfermentowanej brzeczce 10 — 12% alkoholu. Z odfermentowanej brzeczki oddziela się na separatorach drożdże, które po przemyciu wodą poddaje się następnemu wirowaniu, a $^1/_3$ część otrzymanego mleczka drożdżowego poddaje się 24-godzinnej autolizie. Resztę t. zn. $^2/_3$ części mleczka drożdżowego poddaje się krótkotrwałej kąpieli kwasowej do 6° Delbrücka i zawraca do kadzi drożdżowej. Otrzymaną brzeczkę, pozbawioną komórek drożdżowych, zobojętnia się węglanem sodu, podgrzewa w deflegmatorze i poddaje destylacji w kolumnie roboczej.

Aparatura destylacyjna została wybudowana w ten sposób, aby oprócz alkoholu bezwodnego można było produkować każdą ilość spirytusu konsumpcyjnego w najwyższym gatunku, przyczym stosunek ilości alkoholu bezwodnego do konsumpcyjnego, daje się regulować w zależności od potrzeby.

W kolumnie roboczej z brzeczki otrzymujemy z jednej strony pozbawiony alkoholu wywar, a z drugiej — spirytus o mocy około 40° Tralesa, który idzie do kolumny oczyszczającej, skąd surówka, pozbawiona lekkich frakcji — a więc przede wszystkim aldehydów, eterów, alkoholu metylowego itp. — t. zw. epiurat, idzie do środkowej części kolumny wzmacniającej.

W kolumnie tej odbiera się również fuzle, czyli wszystkie wyżej wrzące alkohole, a więc: propylowy, butylowy i amylowy. Otrzymany alkohol o mocy 96,2° — 96,7° może być skierowany do kolumny odwadniającej lub do t. zw. ulepszającej. W tej ostatniej zostaje pozbawiony reszty lekkich frakcji lub utworzonych w kolumnie wzmacniającej aldehydów i otrzymuje się wysokowartościowy rektyfikat konsumpcyjny.

Lekkie frakcje zostają zawrócone do kolumny epiuracyjnej, a stąd odebrane, jako t. zw. przedgony z przeznaczeniem na spirytus skażony.

Jak wiemy, alkohol etylowy tworzy z wodą azeotrop o zawartości 96,7% etanolu i 3,3% objętościowo wody, w normalnej kolumnie destylacyjnej nie może być zatym oddzielony. Dla odwodnienia kierujemy go do kolumny odwadniającej, gdzie przez dodanie mieszaniny 65% benzenu i 35% benzyny wąskofrakcyjnej, wrzącej w temp. około 100°, tworzą się azeotropy dwu- i trójskładnikowe. Mieszaninę benzen — benzyna uważamy za jeden składnik.

Azeotrop trójskładnikowy o składzie wagowym: benzen-benzyna 74%, etanol 18,5%, woda 7,5%, wrze w temperaturze najniższej, a mianowicie 64,85°C. Azeotrop dwuskładnikowy o składzie: benzen-benzyna 67,5%, etanol 32,5% wrze w temperaturze 68,25°C, a alkohol bezwodny czyli czysty etanol — w temp. 78,3°.

W omawianej kolumnie odwadniającej utrzymuje się pewnego rodzaju równowaga, przyczym w dolnej części otrzymujemy alkohol odwodniony, w środkowej azeotrop dwuskładnikowy, a w górnej części azeotrop trójskładnikowy, zawierający całą wodę, wprowadzoną wraz z rektyfikatem. Odwodniony alkohol z dołu kolumny o mocy 99,9° odprowadza się przez stągiew do odbieralnika. Z górnej części, azeotrop trójskładnikowy, w postaci pary, po skropleniu i ochłodzeniu idzie do rozdzielacza, gdzie rozdziela się na 2 warstwy. Górna o składzie wagowym: benzen-benzyna 85%, etanol 13,3%

oraz woda 1,7%, wraca do górnej części kolumny odwadniającej. Dolna warstwa z rozdzielacza o składzie: benzen-benzyna 9%, etanol 49,7%, woda 41,3% idzie do kolumny benzenowej, w której oddestylowuje się azeotrop trójskładnikowy, powracający do rozdzielacza. Z dołu kolumny benzenowej odpływa alkohol z wodą o mocy około 61° Tralesa, i idzie na specjalną kolumnę wyczerpującą, gdzie wzmacnia się i o mocy około 96° wraca do kolumny odwadniającej, gdzie dołem odpływa woda wydzielona z rektyfikatu. Oczywiście w praktyce procesy te nie są tak proste, a skomplikowane prace deflegmatorów i różnych ulepszeń pominąłem dla jaśniejszego obrazu.

Ze względu na bezpieczeństwo przy produkcji łatwopalnych cieczy, a w szczególności przy użyciu benzenu i benzyny, cała aparatownia jest pozbawiona całkowicie przewodów elektrycznych nie tylko dla siły, ale i dla światła.

Z tych samych powodów magazyn spirytusu jest również pozbawiony przewodów elektrycznych, a do przesyłania alkoholu zamiast pomp używa się sprężonego powietrza do ładowania w cysterny kolejowe, zarówno z odbieralników, jak i pośrednich zbiorników. Magazyn może pomieścić 3,5 miliona litrów spirytusu, posiada cztery wielkie zbiorniki całkowicie spawane.

Wszystkie zbiorniki, przewody, kolumny i inne metalowe urządzenia są uziemione, aby uniemożliwić powstanie jakichkolwiek iskier elektrycznych.

Ze względu na oszczędną gospodarkę cieplną kolumny destylacyjne są ogrzewane parą powrotną od turbiny, albo oparami z wyparki. Odpływająca woda gorąca i kondensacyjna służy do zasilania kotłów, do wymieniaczy cieplnych, oraz do celów grzejnych w budynkach fabrycznych i mieszkalnych.

Cukier, zawarty w melasie, zostaje przerobiony na alkohol, ale zostają jeszcze niecukry, zawarte w wywarze melasowym. Pozbawiony alkoholu wywar z kolumny roboczej, zostaje zagęszczony do dwudziestu kilku stopni Bé. Ostatni dział wyparki jest dla kolumny roboczej jednocześnie cyrkulatorem, który gwarantuje całkowite oddestylowanie alkoholu z wywaru.

Ponieważ wyparka jest przeciwprądowa, posiada ona między działami specjalne pompy do wywaru, pokonywujące różnice ciśnień w poszczególnych działach. Zagęszczony gorący wywar z I-ego działu idzie własnym ciśnieniem do specjalnego pieca, gdzie spala się na węgiel wywarowy. Jako źródło ciepła pieca wywarowego służą organiczne składniki wywaru. Zaoszczędza się w ten sposób na paliwie.

Tak zaprojektowana Wytwórnia Alkoholu Bezwodnego została wybudowana w przeciągu 16 miesięcy i w październiku 1947 r. rozpoczęła produkcję. Norma przerobowa wyznaczona pierwotnie na 12.500 litrów na dobę i minimalna norma wydatkowa 25 l. spirytusu 100-stopniowego ze 100 kg melasu została natychmiast przekroczona, tak że w styczniu rb. ustalono nowe normy na produkcję 18.000 litrów na dobę i wydatku 28 litrów ze 100 kg melasu. Te nowe normy zostały osiągnięte, a ze 100 kg melasu o zawartości 50% cukru, otrzymuje się 32 litry stustopniowego spirytusu. Wydatek ten przewyższa najlepsze rezultaty otrzymane dotychczas w Polsce. Samo zastosowanie płuczki do CO_2 daje przeszło 600 litrów stustopniowego alkoholu na dobę. Umiejętne prowadzenie fermentacji, kontrolowane stale przez laboratorium ruchowe, pozwoliło pracować bez przerwy tymi samymi drożdżami od czasu uruchomienia fabryki. Ze względu na brak fachowej obsługi w mieście Chełmży, należało wyszkolić niewykwalifikowanych pracowników, co dało jaknajlepsze rezultaty. Już w pierwszych tygodniach pracy, spirytus melasowy, otrzymany w Wytwórni chełmżyńskiej nie tylko nie ustępował innym, ale został uznany za rektyfikat odpowiedni do konsumpcji.

Zarówno pod względem zawartości aldehydów i fuzli, jak również przy ocenie degustacyjnej, okazał się znacznie lepszy od ustalonych norm. Prace rozpoczęte we własnym technologicznym laboratorium badawczym nad ciągłą fermentacją, wróżą dodatnie wyniki tej metodzie.

Utylizacja wywaru melasowego przez spalanie go na węgiel wywarowy winna być obowiązkowo dokonywana w całym przemyśle melasowym w Polsce. Dla racjonalnego wykorzystania związków potasowych, zawartych w wywarze, nie powino się na tym poprzestawać. Dopiero rafinowanie węgla wywarowego i otrzymywanie czystego węglanu potasu daje całkowite wykorzystanie surowca w gospodarce narodowej.

Z tych przyczyn buduje się rafinerię związków potasowych przy Wytwórni Alkoholu Bezwodnego w Chełmży. Technologiczne laboratorium

badawcze przeprowadziło próby i sprawdzą ostateczne metody frakcjonowanej krystalizacji związków potasowych. Szczupłość kredytu inwestycyjnego nie pozwala na urządzenie rafinerii na większą skalę, może jednak nowe metody pozwolą na lepsze wykorzystanie budowanej w Chełmży aparatury. Dążeniem naszym jest rozpoczęcie produkcji technicznego węglanu potasowego jeszcze w 1948 r.

Produkując alkohol etylowy z cukru zawartego w melasie, wykorzystujemy go tylko w części, gdyż w czasie fermentacji oprócz alkoholu powstaje dwutlenek węgla w ilości wagowo prawie równej. Znaczy to, że dobowa produkcja wynosi kilkanaście ton czystego dwutlenku węgla. Jest to ilość dostatecznie duża dla rentownej produkcji, opartej o ten produkt odpadkowy. Z tych to powodów należałoby w Chełmży zmontować fabrykę suchego lodu, tym więcej, że zarówno rozwinięty przemysł mięsny i rybny na Pomorzu, jak i bliskość wybrzeża zapewniłaby stałe zapotrzebowanie na ten nowoczesny środek, konserwujący produkty spożywcze.

Zanim jednak zostanie powzięta decyzja co do tego, to już w bieżącym roku chcemy zastosować wysokoprocentowy dwutlenek węgla, jako gaz saturacyjny w okresie kampanii cukrowniczej. Szczupłość pieców wapiennych nie pozwala na racjonalne oczyszczenie klarówek w cukrowni; nawet kupowanie wapna nie rozwiązuje sprawy ze względu na brak CO_2 do saturacji, zwłaszcza przy kamieniu wapiennym o niskiej zawartości węglanu wapnia. Zastosowanie dwutlenku węgla z fermentacji rozwiąże całkowicie sprawę. Będzie to pierwszy przykład w historii cukrownictwa, że dla oczyszczenia cukru został zużyty cukier, zawarty w melasie, aby wytworzyć gaz saturacyjny. W ten sposób zostanie podkreślona na przykładzie chełmżyńskim celowość i konieczność budowy zakładów przemysłu melasowego przy cukrowniach.

S u m m a r y :

The utilisation of molasses is given. The products obtained by fermentation (baking yeast, nourishing yeast or fodder yeast, butyl alcohol, acetone, glycerol, citric acid and ethyl alcohol) and the building of a factory of absolute alcohol are described.

Nitrowanie węglowodorów alifatycznych

inż. Matuszewski Zygfryd

Nitrowęglowodory alifatyczne, które przed wojną były jedynie tematem prac laboratoryjnych, w czasie wojny stały się w USA produktem, otrzymywanym na skalę techniczną. W r. 1940 uruchomiono pierwszą instalację do nitrowania parafin w fazie gazowej. Jako surowiec, zastosowano gazy ziemne, nisko wrzące frakcje ropy naftowej, oraz kwas azotowy, względnie NO_2, otrzymywany przez utlenianie amoniaku [1]).

Nitroparafiny znalazły szerokie zastosowanie, zarówno jako rozpuszczalniki, np. do octanu celulozy, żywic winylowych, nitrocelulozy, barwników, olejów, jak też jako cenny materiał do syntez organicznych np. do otrzymywania amin kwasów karboksylowych, aldehydów, ketonów i wielu innych związków organicznych. Dawniejsza literatura nie podaje na temat nitrowania parafin prawie nic. M. Konowałow[2]) nitrował parafiny rozcieńczonym kwasem azotowym (d = 1,15 — 1,07), ogrzewając je przez czas dłuższy w zatopionych rurkach szklanych w temp. 100 — 140°C. Z wyników swych prac Konowałow wyciągnął następujące wnioski:

a) najłatwiej ulegają zastąpieniu przez grupę NO_2 trzeciorzędowe atomy wodoru, najtrudniej pierwszorzędowe,

b) nitrowanie przebiega przed utlenieniem,

c) utlenianie zachodzi przy atomie węgla, który posiada grupę nitrową,

d) szybkość nitrowania rośnie ze stężeniem kw. azotowego, lecz wtedy też rośnie szybkość utleniania.

R.A. Worstall[3]) nitrował parafiny, zawierające do jedenastu atomów węgla, przez gotowanie parafin pod chłodnicą zwrotną ze stężonym kwasem azotowym. Worstall stosował do swych prób pewne frakcje benzyny pensylwańskiej, przyjmując bez bliższego dowodu, że miał do czynienia z parafinami o łańcuchach prostych. Jako jedyne produkty reakcji otrzymał 1 — nitro —, i 1,1 — dwunitroparafiny. Wyniki te były ciekawe, gdyż jednopodstawione parafiny przy pomocy kwasów mineralnych ulegają łatwo przejściu w odpowiednie kwasy tłuszczowe i hydroksylaminy.

Nitrowanie parafin w fazie gazowej.

Właściwym krokiem naprzód w kierunku nitrowania węglowodorów alifatycznych były dopiero prace, przeprowadzone równocześnie i niezależnie od siebie w Polsce i w U. S. A. w latach 1936 — 1938 przez T. Urbańskiego i M. Słonia[4,5]), oraz Hass'a, Hodge'a i Vanderbilt'a [6]), którzy zastosowali nitrowanie parafin w fazie guzowej. Pierwsze próby, przeprowadzone na metanie, etanie, propanie i butanie, zostały w ciągu dalszych badań rozszerzone na pentan, izopentan, n-heksan, n-heptan, n-oktan, i n-nonan [4,5,7,8]). Prace te wprowadziły nową metodę w tej dziedzinie, porzucając stosowane do nitrowania związków aromatycznych kwasy mieszane. Przy nitrowaniu związków aromatycznych i alkoholów wielowodorotlenowych, optymalne warunki nitrowania mamy w zakresie temperatur O — 100°C i przy dużym stężeniu kwasów, zaś przy nitrowaniu parafin w fazie gazowej, optymalne warunki mamy przy użyciu stosunkowo rozcieńczonego kwasu azotowego i wysokich temperatur (200 — 450°C).

Mieszanina kwasów siarkowego i azotowego nie nadaje się do nitrowania parafin, gdyż nitroparafiny pierwszorzędowe pod wpływem gorącego kw. siarkowego ulegają hydrolizie, zaś drugo — i trzeciorzędowe przechodzą w brunatne smoły.

Proces nitrowania w fazie gazowej prowadzony jest w ten sposób, że do komory reakcyjnej, ogrzanej do temperatury 300 — 450°C, wprowadza się pod ciśnieniem około 10 atm. gazowe węglowodory i równocześnie wtryskuje się kwas azotowy. Celem zwiększenia wydajności nitroparafin i zmniejszenia możliwości wybuchu, regulujemy tak dopływ reagentów, aby na 2 mole węglowodoru przypadał, conajmniej, jeden mol kw. azotowego. Hodge wykrył, że gdy kwasowość mieszaniny produktów reakcji podnosi się lub opada poniżej pożądanego poziomu (0,3n do 0,5n), należy zwiększać lub zmniejszać temperaturę, względnie czas przepływu przez reaktor mieszaniny reagującej, ma to bowiem wpływ na większe zużycie czynnika nitrującego. Prowadząc reakcję w tych warunkach otrzymujemy, jako produkty reakcji jednopodstawione nitroparafiny, parafiny nieprzereagowane, nieprzereagowany kwas azotowy, tlenki azotu, wodę, CO_2, oraz niewielkie ilości aldehydów, ketonów, alkoholi i kwasów. Skroplone produkty reakcji przechodzą do rozdzielacza, gdzie zostają rozdzielone na dwie frakcje: jedną, zawierającą wodę i produkty rozpuszczalne w wodzie, drugą — zawierającą nitroparafiny i parafiny. Drugą warstwę przemywamy wodą i poddajemy destylacji frakcjonowanej. Niższe tlenki azotu utlenia się i zawraca do procesu. Związki karbonylowe, które znajdują się również we frakcji, zawierającej nieprzereagowane parafiny, wpływają ujemnie na przebieg reakcji, jeżeli zostaną wprowadzone do reaktora razem z nieprzereagowanymi parafinami.

Zwykłe przemywanie alkalicznym roztworem nie usuwa ich w dostatecznym stopniu. Martin i Hodge proponują, aby w celu usunięcia związków karbonylowych przemywać gazy poreakcyjne 70% kw. siarkowym, a następnie redukować wodorem wobec katalizatora.

Z otrzymanych produktów reakcji, uwolnionych od związków karbonylowych, odzyskujemy nieprzereagowane parafiny przez destylację frakcjonowaną.

Wyniki uzyskane z nitrowania w powyższych warunkach pięciu pierwszych parafin podaje tabela I.

Tabela I. Nitrowanie parafin, wyniki analiz produktów reakcji [1])

Węglowodór	aceton %	nitrometan %	nitroetan %	1—nitropropan %	2—nitropropan %	1—nitrobutan %	2—nitrobutan %	1—nitroizobutan %	2—nitroizobutan %	wydajność %
etan	—	10—20	80—90	—	—	—	—	—	—	9
propan	—	9	(26?)	32	33	—	—	—	—	21
butan	—	6	12	—	—	27	50	—	—	28
izobutan	5	3	—	20	20	—	—	65	7	25

Wzrost ciśnienia powoduje naogół wzrost wydajności nitroparafin, oraz wzrost szybkości reakcji. Wydajność, obliczana w stosunku do kwasu azotowego również wzrasta przy wzroście stosunku węglowodorów do kw. azotowego do 14:1. T. Urbański i M. Słoń zastosowali nitrowanie n propanu na skalę laboratoryjną, przy pomocy tlenków azotu [4,5]). Do rury szklanej, wypełnionej pierścieniami szklanymi i ogrzanej do temp. około 200°C, wprowadzano mieszaninę suchego propanu z parami $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$. Metodą tą znitrowano n-propan na jedno- i dwu-nitropropan z wydajnością do 75% teorii. W podobny sposób znitrowano wyższe parafiny do Cg włącznie z wydajnością od 30 — 80% teorii w zależności od warunków prowadzenia reakcji: od temperatury, stosunku ilościowego węglowodoru do dwutlenku azotu, szybkości przepływu przez nitrator i od długości nitratora.

W warunkach, w których prowadzimy nitrowanie węglowodorów od C_2 do C_5, metan reaguje słabo.

Proces nitrowania metanu prowadzimy w ten sposób, że do reaktora wprowadzamy metan, zmieszany z obojętnym gazem, np. z azotem, który zawracamy do procesu. Przy zawartości 10—15% metanu w mieszaninie gazów, uzyskujemy stosunkowo dużą wydajność nitrometanu. Tabela II podaje wpływ rozcieńczenia azotem na wydajność nitrometanu.

Tabela II. Nitrowanie metanu [1])

% metanu w mieszaninie metan-azot	10	25	35	50	75	100
% nitrometanu w gazach poreakcyjnych	0,4	5,1	4,7	3,7	3,1	2,2

Wzrost temperatury przy nitrowaniu w fazie gazowej powoduje:

1) wzrost szybkości reakcji, 2) wzrost produktów powstałych z rozerwania łańcucha węglowodoru i ich znitrowania i 3) wzrost wydajności parafin pierwszorzędowych kosztem drugo - i trzeciorzędowych izomerów. Ta zmiana w stosunku ilości powstałych izomerów jest powodowana, prawdopodobnie zmianą względnej szybkości reakcji pierwszo - i drugorzędnych atomów wodoru ze zmianą temperatury reakcji.

Wpływ temperatury na wydajność poszczególnych produktów reakcji uwidacznia tabela III.

Produktami reakcji nitrowania parafin są wszystkie jednopodstawione produkty, jakie mogą powstać, jeżeli wyobrazimy sobie, że grupa nitrowa zdolna jest podstawić jakikolwiek wodór parafiny, lub jakikolwiek rodnik, jaki może powstać z danego węglowodoru przez stratę wodoru, lub pęknięcie łańcucha węglowodoru. W wypadku nitrowania izopentanu otrzymujemy: 1— nitro —2 metylobutan, 2— nitro — 2 metylobutan, 3— nitro — 2 metylobutan, 4— nitro — 2 metylobutan, 2— nitropropan, 1— nitro — 2 metylopropan, 2 — nitrobutan, nitroetan, i nitrometan.

Produkty nitrowania izopentanu

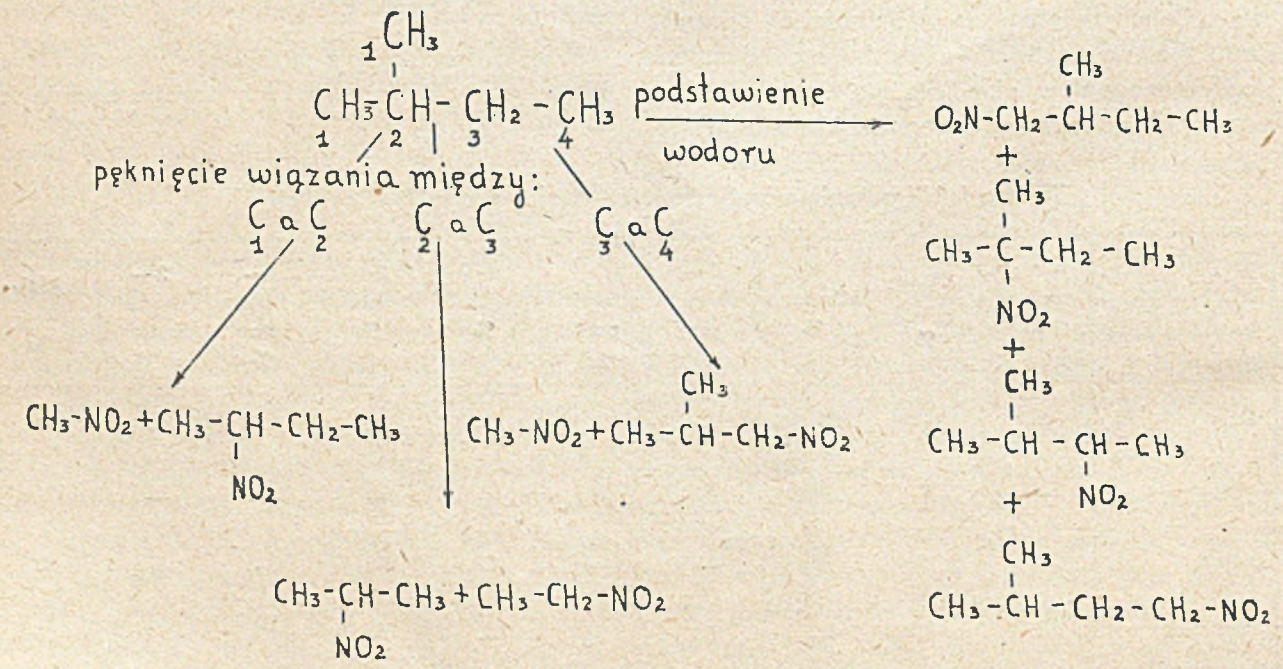


Tabela III. Wpływ temperatury: nitrowanie butanu.[1])

L. p.	temp. °C	nitrometan %	nitroetan %	1-nitropropan, %	2-nitrobutan %	1-nitrobutan, %
1	395	2,1	12,7	4,9	49,0	30,5
2	393	6,0	19,0	7,0	41,0	27,0
3	393	5,0	11,0	5,0	46,0	32,0
4	445	5,9	18,2	6,5	37,0	31,8
5	450	9,0	25,0	7,0	28,0	31,0

Procesowi towarzyszy utlenianie, przyczym kwas azotowy i tlenki azotu utleniają nietylko węglowodory lecz i powstałe nitrowęglowodory.

Nitrowanie parafin w fazie ciekłej gazowym kwasem azotowym.

Otrzymywanie nitroparafin w fazie gazowej przy pomocy kwasu azotowego, wypróbowano dla węglowodorów, zawierających do pięciu atomów węgla. Do otrzymania wyższych nitroparafin, poczynając od C_6, metoda ta się nie nadaje, gdyż węglowodory te w warunkach reakcji prowadzonej w fazie gazowej ulegają rozkładowi. Dla tych parafin musimy stosować niższe temperatury reakcji, i przejść z konieczności do fazy ciekłej. Największą trudność przy nitrowaniu w fazie ciekłej stanowi wzajemna nierozpuszczalność węglowodorów i kwasu azotowego bez względu na jego stężenie, oraz mniejsza, lub większa rozpuszczalność nitroparafin w kwasie azotowym. Przy pracy więc w ciekłym układzie dwufazowym, początkowo powstałe nitroparafiny rozpuszczają się w kwasie azotowym, z którym wchodzą w dalszą reakcję. Trudność tę pokonano w ten sposób, że do ciekłego węglowodoru, ogrzanego do temperatury ponad 121°C, odpowiadającej maksymalnej temp. wrzenia kwasu azotowego o stężeniu 65,70% wprowadzamy gazowy kwas azotowy. Dla zwiększenia powierzchni zetknięcia gazu z cieczą, przepuszczamy kwas azotowy w stanie gazowym w reaktorze przez porowatą płytę, co powoduje rozdrobnienie gazu w cieczy na drobne pęcherzyki. W ten sposób prowadzona reakcja przebiega łatwo, dając nitroparafiny jako główne produkty reakcji obok pewnych ilości kwasów tłuszczowych.

Jako materiał wyjściowy do pierwszych prób, zastosowano węglowodory o łańcuchach prostych, otrzymane przez redukcję odpowiednich alkoholów tłuszczowych. Do dalszych prób zastosowano z powodzeniem mieszaninę węglowodorów, otrzymaną z syntezy Fischera — Tropscha.

Ponieważ proces nitrowania jest reakcją egzotermiczną, przy pracy na większą skalę wystarczy podgrzać produkt wyjściowy do odpowiedniej temperatury, a następnie temperaturę reakcji regulować szybkością dodawania kwasu i jego stężeniem. Dla wyższych parafin, poczynając od C_{10}, dolna granica temperatury leży przy 140 — 150°C zaś górna poniżej 200°C. Reakcja nitrowania przebiega często zbyt szybko, powodując konieczność ograniczenia jej szybkości ze względu na pienienie się mieszaniny reakcyjnej. W czasie reakcji węglowodory ulegają zabarwieniu na kolor żółty na skutek tworzenia się ubocznych produktów reakcji.

Nitrowanie węglowodorów tą metodą, poczynając od C_8, jest zupełnie bezpiecznym procesem. Nitroparafiny, zawierające 1 — 3 grup nitrowych, nie posiadają zdolności wybuchowych, a nawet są trudniej zapalne, niż odpowiednie wyjściowe węglowodory. Również niższe nitroparafiny zachowują się podobnie z wyjątkiem nitrometanu, który wybucha w pewnych warunkach.

W przeciwieństwie do nitrowania w fazie gazowej, przy nitrowaniu w fazie ciekłej otrzymujemy jako produkty reakcji mieszaninę nitrowęglowo-

dorów z różną ilością podstawionych grup nitrowych. Proces ten przypomina więc do pewnego stopnia chlorowanie parafin, gdzie również otrzymujemy mieszaninę różnie podstawionych produktów. Ze względu na silne pienienie się produktów, pod koniec reakcji nie możemy całkowicie znitrować materiału wyjściowego. Załączona tabela IV z wynikami nitrowania dodekanu, obrazuje stosunki panujące w tym procesie.

2. drugo— i trzeciorzędowe nitroparafiny,
3. kwasy tłuszczowe.

W dalszym etapie rozdzielania stosujemy frakcjonowaną destylację próżniową.

Mechanizm reakcji nitrowania parafin.

Mc Cleary i T. Degering[10]) w swej pracy na temat mechanizmu nitrowania parafin w fazie gazowej rozważają dwie możliwości:

Tabela IV. Nitrowanie dodekanu gazowym HNO_3 [1])

węglowodór/HNO_3	nieprzereagowany dodekan %	nitrododekan %	wielonitrododekan %	kwasy tłuszczowe %
1 : 4	24	4	47	25
1 : 2	33	25	38	4
1 : 1	43	40	15	2
2 : 1	58	36	5	1

Podobną rozmaitość produktów otrzymano przy nitrowaniu w temp. 160 — 180°C dekanu, heksadekanu, i oktadekanu. Podane w tabeli wyniki wykazują, że wzrost stosunku kwasu azotowego do nitrowanego węglowodoru powoduje wzrost wielonitrowęglowodorów oraz kwasów tłuszczowych w produktach reakcji. Nitrowanie parafin w fazie gazowej, jak i w fazie ciekłej, wykazało, że najłatwiej nitrują się węglowodory, posiadające trzeciorzędowy atom węgla.

Produkty reakcji, w wypadku gdy stosuje się jednolity materiał wyjściowy, rozdzielamy przy pomocy frakcjonowanej destylacji próżniowej; przy użyciu do nitrowania mieszaniny węglowodorów, najpierw prowadzimy rozdzielanie produktów reakcji na drodze chemicznej. Korzystając z własności rozpuszczania się w ługach pierwszo- i drugorzędowych nitroparafin, oddzielamy je od nieprzereagowanych węglowodorów i pozostałych produktów reakcji. Wraz z nimi przechodzą do roztworu kwasy tłuszczowe, tworząc odpowiednie sole. Przez zobojętnienie alkalicznego roztworu przy pomocy CO_2, wytrącamy spowrotem nitroparafiny, zaś w roztworze pozostają kwasy tłuszczowe. W ten sposób produkty reakcji rozdzielamy na trzy grupy:

1. nieprzereagowane parafiny wraz z trzeciorzędowymi nitroparafinami i neutralnymi produktami utlenienia,

1. Reakcja zachodzi na skutek działania kwasu azotowego na parafiny. Część powstałych nitroparafin ulega utlenieniu na odpowiednie kwasy tłuszczowe, które z kolei ulegają znitrowaniu przy α - atomie węgla, poczym tracą CO_2. W rezultacie otrzymujemy nitroparafiny o jeden atom węgla uboższe od parafin wyjściowych.

2. Mechanizm nitrowania polega na reakcji wolnych rodników.

Przeprowadzone badania wykazały, że ani kwasy tłuszczowe, ani α - nitrokwasy nie są pośrednimi produktami reakcji. Pozostaje więc możliwość zachodzenia reakcji poprzez wolne rodniki. W warunkach reakcji kwas azotowy ulega całkowitemu rozkładowi na NO, NO_2, H_2O i O_2. Badania struktury elektronowej molekuły NO_2 ujawniły w niej istnienie nieparzystego elektronu. Jeżeli więc molekuła NO_2 zderzy się w odpowiednich warunkach z wolnym rodnikiem, może się utworzyć trwałe wiązanie. Wolne rodniki mogły ewentualnie powstać z termicznego rozkładu węglowodoru.

Obliczenia oparte na stałej szybkości rozkładu butanu w temp. reakcji nitrowania butanu 425°C wykazały, że w czasie, w jakim butan przechodzi przez reaktor, zaledwie 0,0002% butanu ulega rozkładowi. Wydaje się więc, że istnieje jakiś inny czynnik, poza zwykłym termicznym rozpadem, który wpływa na tworzenie się rodników.

Frey i Siekmann [11, 12]) stwierdzili, że wolne rodniki posiadają wpływ zarówno na inicjowanie łańcuchowych reakcji rozkładu związków organicznych, jak i na pobudzenie reakcji termicznego rozkładu w temperaturach daleko niższych od temperatur rozkładu czystych związków.

Termiczny rozkład kwasu azotowego oraz ewentualnych produktów utleniania może dawać aktywne grupy, które będą indukować rozkład węglowodorów. Jeżeli reakcja tak przebiega, analiza gazów uchodzących z reaktora powinna wykazywać obecność molekuł olefin, przewidywanych przez teorię termicznego rozkładu Ricégo. Przeprowadzone analizy gazów uchodzących z reaktora przy nitrowaniu propanu, butanu, pentanu, i izopentanu, wykazały istnienie tych wszystkich olefin, jakich należało oczekiwać w wypadku, gdy wolne rodniki są pośrednimi produktami reakcji. Fakt ten potwierdza więc teorię reakcji wolnych rodników. Mechanizm nitrowania parafin w fazie ciekłej gazowym kwasem azotowym, jest dotychczas jeszcze nieznany. Nie wiemy również nic o sprawach rządzących podstawianiem w dłuższych łańcuchach parafinowych. Na podstawie ostatnich prac o chlorowaniu i sulfonowaniu węglowodorów alifatycznych [13,14,15]) wydaje się, że reakcje te przebiegają bez jakiegokolwiek uprzywilejowania poszczególnych miejsc w łańcuchach węglowodorów.

Nowe metody nitrowania węglowodorów alifatycznych dają nam nowy, łatwo dostępny materiał wyjściowy do otrzymywania całego szeregu nowych związków. Dzięki obecności w molekule nitroparafiny dwóch aktywnych grup: nitrowej oraz jednego lub dwu α - atomów wodoru, nitroparafiny wykazują dużą reaktywność. Na uwagę zasługuje również metoda nitrowania parafin w fazie ciekłej, która umożliwia otrzymywanie długich, prawie że całkowicie podstawionych pochodnych, znajdujących zastosowanie jako zwilżacze.

LITERATURA

1. P. H. Groggins 2(1947)
2. Konowałow Ber. 26, 878 (1893); 28, 1852 1895); 29, 2199 (1896). Chem. Zentr. 76, (2) 18 (1905); 77 (2), 312 (1906).
3. R. A. Worstall. Am. Chem. J. 20, 202 (1898).
4. T. Urbański i M. Słoń. Roczniki Chemii 16 476 (1936).
5. T. Urbański i M. Słoń. Roczniki Chemii 17, 161 (1937).
6. Hass, Hodge, Vanderbilt. Ind. Eng. Chem. 28, 339 (1936); 30, 64 (1938).
7. L. W. Seigle i H. Hass. Ind. Eng. Chem. 31, 648 (1939).
8. H. Hass. Ind. Eng. Chem. 32, 427 (1940); 33, 1138 (1941).
9. Ch. Grundmann. Die Chemie 56, 159, (1943).
10. Mc. Cleary i T. Degering. Ind. Eng. Chem. 30, 64 1938.
11. Frey F. Ind. Eng. Chem. 26, 200, (1934).
12. Siekmann. J. Am. Chem. Soc. 56, 1251 (1934).
13. H. Hass. Ind. Eng. Chem. 28, 333 (1936).
14. H. Hass. i Mc. Bee Ind. Eng. Chem. 29, 1337 (1937).
15. H. Hass. Ind. Eng. Chem. 35, 1146 (1943).

Summary:

New nitration methods of paraffines are described. They are often starting points of a certain number of new compounds. The compounds obtained in a liquid phase can be applied as wetting agents.

Zastosowanie fermentów hydrolizujących do prania

Dr. Ferdynand E. Zieliński

Laboratorium Centralne F-my „Bacutil".

W skład substancji zanieczyszczającej bieliznę, wchodzą rozmaite związki chemiczne, zarówno pochodzenia organicznego, jak i nieorganicznego. Zanieczyszczenia organiczne stanowiące przeciętnie 50% brudu, składają się głównie z substancji białkowych i ich pochodnych, z tłuszczów i skrobi, używanej do usztywniania tkanin. Pozostałe 50% przypada na składniki nieorganiczne, wydzielane przez skórę, jak również pochodzące z pyłu, unoszącego się stale w powietrzu.

W zależności od rodzaju bielizny, ilościowy, a nawet jakościowy skład substancji zanieczyszczających, może ulegać znacznym wahaniom.

Najtrudniejszymi do usunięcia składnikami brudu są wysokocząsteczkowe związki organiczne: białka, tłuszcze i skrobia. Ponadto substancje te, działając jako czynnik wiążący, utrwalają cząstki nieorganiczne, powodując silniejsze przywieranie ich do włókien tkaniny i wytwarzając trudne do usunięcia połączenia.

Pranie polega na usuwaniu osadzonych na włóknach materiału zanieczyszczeń. Proces ten przeprowadza się częściowo przy pomocy czynników fizycznych jak np. tarcie, szorowanie, wyżymanie itd., głównie jednak przy pomocy środków chemicznych. Już samo namoczenie bielizny w zimnej lub gorącej wodzie usuwa z niej

rozpuszczalną część zanieczyszczeń, jak np. niektóre produkty rozpadu białek, tłuszczów i skrobi, sole mineralne i większe nierozpuszczalne cząstki, luźniej związane z włóknami tkaniny. Trudniej usuwalne części wymagają jednak obróbki mechanicznej i chemicznej.

Stosowane dotychczas do prania czynniki chemiczne można podzielić na 5 grup:

1. Środki zmiękczające wodę, których działanie polega na wytwarzaniu nierozpuszczalnych osadów ze składnikami utwardzającymi wodę.

2. Substancje, obniżające napięcie powierzchniowe, jak np. żółć, sole kwasów żółciowych, rozmaitego rodzaju saponiny, jak również emulgatory syntetyczne.

3. Środki alkaliczne, rozszczepiające główne składniki zanieczyszczeń organicznych — na związki łatwiej rozpuszczalne w wodzie. Środki te przy większym stężeniu niszczą jednak i samą tkaninę.

4. Mydła, działanie których polega częściowo na obniżeniu napięcia powierzchniowego, częściowo zaś — na wytwarzaniu (dzięki różnicy ładunków elektrycznych) z cząstkami brudu pochodzenia zarówno organicznego jak i nieorganicznego — połączeń łatwo usuwalnych.

5. Substancje utleniające, których zadaniem jest wybielanie tkaniny, a częściowo działanie chemiczne na związki organiczne, wiążące brud. Ze względu na to, że środki te atakują również bardzo silnie włókna tkanin, nie stosuje się ich na szerszą skalę.

Dążenie do obniżenia kosztów i skrócenia czasu prania, a przede wszystkim do zmniejszenia stopnia zniszczenia materiału, zmusiło przemysł pralniany do szukania nowych, lepszych środków piorących.

Pod koniec zeszłego stulecia Coffignier [1]) zastosował po raz pierwszy fermenty, hydrolizujące w procesie prania bielizny. Od tego czasu rozpoczęto w wielu państwach systematyczne badania, zmierzające do otrzymania preparatu, któryby zawierał ustabilizowany komplet fermentów, atakujących możliwie wszystkie składniki organiczne, wchodzące w skład brudu bieliźnianego.

Rozwój enzymatyki jako nauki, szczególnie w ciągu ostatnich lat 30-tu, umożliwił zbadanie i otrzymanie w postaci trwałej również i fermentów hydrolizujących, a tym samym dał możność zastosowania ich w przemyśle pralnianym.

Stosowanie preparatów enzymatycznych do prania rozpowszechniło się szczególnie w państwach Skandynawskich, Francji, Niemczech i Szwajcarii.

Jak wiadomo, większość procesów chemicznych, przebiegających w żywych ustrojach, odbywa się dzięki obecności katalizatorów organicznych, zwanych fermentami lub enzymami. Są one wytwarzane przez żywe komórki roślinne lub zwierzęce, jednakże działanie ich nie jest związane z ustrojem, który je wytworzył. Ma to dla technologii pierwszorzędne znaczenie. Przy pomocy odpowiednich metod można enzymy wydzielić, zabezpieczyć przed inaktywacją i utrwalić na przeciąg dłuższego okresu czasu.

Jedną z najbardziej charakterystycznych właściwości fermentów jest ich specyficzność, to znaczy, zdolność oddziaływania tylko na pewne, ściśle określone związki lub grupy związków chemicznych — i tak np. pewne enzymy mają własność hydrolizowania białek, inne zmydlania tłuszczów, jeszcze inne rozkładania wielocukrów. Drugą zasadniczą cechą reakcji enzymatycznej, jest ścisła zależność od temperatury — z reguły niezbyt wysokiej — i od stężenia jonów wodorowych. Znaczniejesze odchylenie zarówno od optimum temperatury, jak i od optymalnego pH powoduje zahamowanie procesu enzymatycznego, a nawet całkowitą inaktywację fermentu. Czasami komórki nie wytwarzają odrazu gotowych enzymów, lecz związki biologicznie nieczynne, zwane profermentami, a wymagające uczynnienia. W miarę rozwoju nauki o fermentach stwierdzono, że w niektórych przypadkach można zastępować aktywatory naturalne o wysokim ciężarze cząsteczkowym i nieraz trudne do uzyskania, związkami prostszymi. Fakt ten posiada ogromne znaczenie w technologii otrzymywania i uczynniania preparatów enzymatycznych. Teoretycznie w czasie reakcji enzymatycznej sam ferment nie ulega zużyciu, a zatym kataliza mogłaby się odbywać w nieskończoność. W praktyce, ponieważ w skład czynnej cząsteczki fermentu wchodzi drobina białka, jako nosiciel grupy czynnej, jak również dlatego, że często główne lub uboczne produkty reakcji enzymatycznej są czynnikami hamującymi dla danego fermentu, czas jego działania znacznie się skraca. Specyficzne właściwości enzymów, a więc: wrażliwość na zmianę pH, środowiska i temperaturę, łatwość inaktywacji, często nieodwracalnej, konieczność uczynniania, jak również trudności stabilizacji, powo-

dują, że otrzymanie czynnych preparatów enzymatycznych na większą skalę i zastosowanie ich w przemyśle nie jest bynajmniej rzeczą łatwą.

Pierwsze preparaty enzymatyczne, stosowane do prania bielizny, zawierały pojedyńcze fermenty, przeważnie pochodzenia roślinnego (np. Diastofor, Diamalt, Brimol, Papaina, lipazy roślinne). Ponieważ skład chemiczny zanieczyszczeń bielizny jest bardzo różnorodny i ulega znacznym wahaniom, przeto działanie pojedyńczych enzymów, atakujących jeden typ związku, było bardzo jednostronne i nie mogło dać dobrych wyników. Dlatego też szybko zaniechano stosowania tych preparatów, rozumując słusznie, że należy raczej dobierać odpowiednie mieszanki, zawierające różne fermenty, nastawione na odpowiednie grupy związków organicznych, jakie mogą wchodzić w skład zanieczyszczeń bielizny. Starano się wyzyskać do tego celu hydrolizujące fermenty roślinne, otrzymane z różnych roślin, a następnie zmieszane w odpowiednim stosunku. Bliższe poznanie enzymów trawiennych zwierząt wyższych wykazało jednak, iż trzustka jest organem, zawierającym mieszaninę potrzebnych fermentów, występujących tam również w odpowiednim stosunku ilościowym.

W 1917 roku Rohm opatentował w Niemczech, po raz pierwszy, zastosowanie fermentów trzustkowych do prania bielizny.[2]) Trzustka jest gruczołem, wydzielającym do światła dwunastnicy trzy typy hydrolitycznych enzymów — proteazy, karbohydrazy i lipazę. Najpoważniejszym przedstawicielem pierwszej grupy jest trypsyna, rozszczepiająca białka aż do aminokwasów, drugiej — amylaza trzustkowa, hydrolizująca skrobię i trzeciej — lipaza, zmydlająca tłuszcze na glicerol i kwasy tłuszczowe. Fermenty te stanowią naturalny komplet, nastawiony na trzy główne typy związków organicznych (białka, tłuszcze i węglowodany), które, jak wiemy, również stanowią podstawę zanieczyszczeń organicznych bielizny.

Trypsyna występuje w trzustce w postaci nieczynnej. Uczynnienie jej zachodzi w świetle dwunastnicy, pod wpływem działania enterokinazy. Jeśli jednak pozostawimy przez pewien czas świeżą, wyizolowaną trzustkę, przekonamy się, że trypsynogen w niej zawarty, ulegnie częściowej aktywacji. Proces ten nazywamy samoaktywacją. Niektóre jony, jak np. jony potasowe, przyśpieszają i powiększają efekt samoaktywacji. Trzustka zawiera również czynnik hamujący działanie trypsyny, który znowu należy inaktywować chcąc otrzymać trwałe preparaty o dobrej sile działania. Optimum działania trypsyny leży w granicach PH 8—9. Lipaza trzustkowa wydzielana jest odrazu w formie czynnej. Jej optimum działania leży w obszarze PH 7—8, a więc nieco poniżej optimum dla trypsyny. Czynność lipazy wzmagają jony wapnia, niektóre białka, jak np albumina, sole kwasów żółciowych, saponiny i inne związki, ułatwiające emulgowanie tłuszczów. Aktywacja polega w tym wypadku na zwiększeniu powierzchni substratu, atakowanego przez ferment.

Amylaza trzustkowa rozkłada skrobię. Optimum działania dla tego fermentu leży w granicach PH 6—7. Istnieje więc dość znaczna różnica optymalnego stężenia jonów wodorowych dla działania amylazy i trypsyny. W praktyce okazało się jednak, że amylaza działa jeszcze dość energicznie w obszarze PH 8. Z powyższego zestawienia własności trzustkowych wynika, że najkorzystniejsze stężenie jonów wodorowych, dla wszystkich trzech fermentów, leży w obszarze słabo alkalicznym (PH = 8). Warunek ten musi być w czasie prania zachowany.

Istnieje bardzo wiele przepisów otrzymywania zespołu czynnych fermentów trzustki. Metody te można podzielić zasadniczo na dwie grupy: 1) otrzymywanie tak zwanych proszków trzustkowych, 2) przygotowanie czynnych preparatów z wyciągów gruczołowych.

Otrzymywanie proszków polega na wysuszeniu zmielonych gruczołów w niskich temperaturach i odtłuszczeniu suchej miazgi eterem lub acetonem. Można również przeprowadzić odwodnienie, działając acetonem lub alkoholem i eterem na świeże nie-suszone gruczoły. Sposób ten, ze względu na duże straty odczynników jest bardzo kosztowny. Zastosowanie ekstrakcji ciągłej, znacznie obniża koszty tej metody, a niska temperatura tego procesu powoduje mniejsze straty czynności fermentów, niż przy suszeniu. Proszki trzustkowe zawierają jako balast znaczną ilość związków nierozpuszczalnych w wodzie.

Do drugiej grupy metod zaliczamy otrzymywanie preparatów enzymatycznych przez wyciągnięcie czynnych substancji z miazgi gruczołowej wodą, wodnymi roztworami soli, rozcieńczonym alkoholem, gliceryną itp. Po odwirowaniu lub odsączeniu części nierozpuszczalnych, usuwa się rozpuszczalnik w niskich temperaturach, albo wytrąca z wyciągu fermenty przy pomocy pewnych soli, lub rozpuszczalników organicznych. Preparaty z wyciągów trzustki zawierają tylko rozpuszczalne w wodzie części, to też, dzięki mniejszej

zawartości substancji balastowych, ilość fermentów w jednostce wagowej jest wyższa, niż w przypadku proszków trzustkowych.

Podczas przygotowywania wyciągów należy jednak pamiętać o tym, że enzymy, szczególnie w roztworze, są bardzo wrażliwe na nieodpowiednie stężenie jonów wodorowych (trypsyna np. inaktywuje się przy pH poniżej 5 już po paru godzinach), temperaturę i działanie ciał inaktywujących, obecnych w wyciągach.

Dobrze przygotowane i ustabilizowane preparaty zachowują swą czynność przez bardzo długi okres czasu, o ile przechowywać je w odpowiednich warunkach. Przygotowane nieodpowiednio, albo zawierają nieznaczną ilość fermentów, albo inaktywują się bardzo szybko. Ilość substancji czynnych, t.j. trypsyny, lipazy i amylazy w jednostce wagowej danego preparatu, oznacza się przy pomcy opisanych metod w jednostkach międzynarodowych.

W przemyśle pralnianym preparaty trzustkowe znajdują coraz to większe zastosowanie. Preparaty te zawierają wszystkie fermenty, konieczne do zhydrolizowania trudno usuwalnych składników brudu bieliźnianego, pozwalają wyeliminować tarcie, tak bardzo niszczące bieliznę i działają w środowisku słabo zasadowym, dzięki czemu unika się wypłókania barwników z materiałów zabarwionych i związanej z tym zmiany lub rozmazywania się barwy.

Według sprawozdania laboratorium fabryki mydła Schnyder et Cie. A. G. w Szwajcarii,[3]) próby prania proszkami enzymatycznymi wykazały ich całkowitą wyższość nad dotychczas stosowanymi środkami piorącymi.

Celem porównania różnych środków, stosowano przy próbach sztuczne zabrudzenie włókien, pozwalające dokładnie kontrolować czas i stopień usuwania brudu. Skład użytej substancji brudzącej był następujący:

10 części krwi bydlęcej
10 części mleka
10 części wody
1 część tuszu

Roztworem tym przepajano skrawki materiału bawełnianego i ogrzewano je w ciągu 15 min. do t. 65°, a następnie porównywano wynik prania samą wodą, wodą z dodatkiem sody lub mydła i roztworem wodnym proszku enzymatycznego. Okazało się, że podczas samego moczenia skrawków tak zabrudzonych w wodzie z dodatkiem proszku enzymatycznego, utrwalone na płótnie białka i tłuszcz ulegały całkowitemu rozszczepieniu tak, iż dalsze zabiegi, stosowane zwykle przy praniu, miały na celu jedynie mechaniczne usunięcie łatwych do zmycia zanieczyszczeń. Oznaczono optimum działania proszku w zależności od jego stężenia, od temperatury wody i czasu moczenia bielizny. Stężenie fermentów dobrano w ten sposób, aby stosując 3 do 4 g proszku na jeden litr wody — co pozwalało na osiągnięcie PH = 8—można było uzyskać najlepszy wynik usuwania zanieczyszczeń. Ponad to stwierdzono, że optymalna temperatura dla tego procesu wynosi 35° do 40°C, a czas moczenia — 20 do 30 min. Użycie środków zmiękczających wodę, jak np. permutytu, polepszało wyniki o 10%. Tłomaczy się to prawdopodobnie adsorbcją części fermentów na wytrącających się składnikach, zawartych w wodzie twardej. Dodatek mydła i innych syntetycznych związków chemicznych, używanych do prania, obniżały efekt działania fermentów.

Preparaty enzymatyczne działają tylko w pierwszej fazie prania, to jest w okresie moczenia bielizny. Mając do czynienia z bielizną białą, postępuje się w dalszym ciągu tak, jak przy praniu zwykłymi środkami, z tym jednak, że czas prania mechanicznego i ilość zużywanego mydła ulega znacznemu zmniejszeniu.

Według danych Kaisers Wilhelm Institut für Faserforschung [4]), stwierdzono, że przy stosowaniu preparatów enzymatycznych, oszczędność zużycia mydła wyniosła 57,5%, a czas prania został skrócony o 12,4%. Na podstawie tych wyników obliczono, że na 100.000 ton suchej bielizny, roczna oszczędność zużycia kwasów tłuszczowych wynosi 300.000 ton.

Przy zastosowaniu enzymów, części organiczne, wiążące z włóknem nieorganiczne składniki brudu, zostają rozłożone w pierwszej fazie prania; w późniejszych stadiach, tj. w czasie gotowania, prania mechanicznego i płókania, usuwa się tylko części nierozkładalne przez fermenty, nie związane już ściśle z włóknami, a tym samym łatwe do zmycia. Ma to duże znaczenie w praniu domowym i przemysłowym, ze względu na oszczędność w zużyciu mydła, czasu pracy, a przede wszystkim w zmniejszeniu stopnia zniszczenia tkanin.

Działanie enzymów na rozmaite gatunki włókien zbadał dokładnie E. Jaag[5]). Analizie poddano włókna roślinne o osnowie celulozowej, jak bawełna surowa, bawełna bielona i sztuczny jedwab wiskozowy; włókna pochodzenia zwierzęcego o osnowie białkowej, jak jedwab

naturalny surowy, jedwab naturalny uszlachetniony i wełnę, i wreszcie włókno syntetyczne o podstawie poliamidowej — nylon.

Skrawki badanych materiałów traktowano 12-to krotnie roztworem proszku enzymatycznego w trzech równoległych seriach prób. Wodę zmiękczano permutytem. Temperatura w czasie działania proszku wynosiła 40°C. Po każdym praniu skrawki tkaniny były trzykrotnie płókane i suszone. Badano następujące cechy materiału:

1. Wygląd zewnętrzny;
2. Ubytek na wadze;
2. Mikroskopowy wygląd włókien;
4. Zmiany wytrzymałości na rozciąganie i kruszenie;
5. Barwienie analityczne włókien testeksem;
6. Zmiany cząsteczkowe, polegające na badaniu lepkości.

Z badań tych wynika, że włókna roślinne o podstawie celulozowej można bez ograniczeń traktować preparatami, zawierającymi fermenty hydrolizujące. Wygląd zewnętrzny tkanin jak również i inne właściwości: wygląd mikroskopowy włókien, ubytek wagi, wytrzymałość na rozciąganie i kruszenie—nie ulegały zmianie w porównaniu z materiałem nowym. Włókna poliamidowe — nylon, wykazały po 12-tu praniach nieznaczną obniżkę wytrzymałości na kruszenie, inne własności pozostały bez zmian. Tak samo jedwab naturalny surowy, a zwłaszcza uszlachetniony.

Największym zmianom uległy włókna wełniane. Badania mikroskopowe wykazały liczne pęknięcia i utratę zewnętrznej, charakterystycznej dla wełny warstewki łuskowatej, wytrzymałość tkaniny spadła po 12-tu praniach o 90%. Dowodzi to, że włókno wełniane, jako substancja białkowa, ulega hydrolizie pod wpływem działania zawartych w proszku enzymatycznym fermentów proteolitycznych. Zasadniczą różnicę w działaniu fermentów na wełnę i jedwab, tłumaczyć należy dużą zawartością w ostatnim włóknie wiązań — S-S-, odpornych na działanie trypsyny. Zestawiając wyniki doświadczeń Jaaga, należy stwierdzić, że preparaty, zawierające fermenty trzustki, nadają się doskonale do prania wszelkich włókien celulozowych, włókien sztucznych, jak również jedwabiu naturalnego, powodując lepsze usuwanie brudu i mniejsze zniszczenie tkanin, niż przy użyciu innych środków piorących. Natomiast, nie należy ich stosować do prania materiałów wełnianych. Jak już zaznaczyłem, stosowanie proszków enzymatycznych w przemyśle pralnianym rozpowszechniło się ostatnio w wielu krajach, to też Centralne Laboratorium Firmy „Bacutil", uwzględniając braki naszego przemysłu w tej dziedzinie, zajęło się opracowaniem preparatu trzustkowego, przeznaczonego do tego celu. Prace te doprowadziły do otrzymania, bądź z wyciągu z trzustki, bądź z proszku trzustkowego, preparatów, zawierających ustabilizowane fermenty o ściśle określonej, nie ulegającej zmianie podczas przechowania, ilości jednostek międzynarodowych poszczególnych enzymów. Oprócz czynnych fermentów w skład preparatu wchodzą związki buforujące, stabilizator, aktywatory poszczególnych fermentów i wreszcie materiał obciążający, który ułatwia rozprowadzanie czynnych substancji w wodzie i równomierne przenikanie ich do tkanin.

1) 2) 4) Revue Chimique Nr. 11—12 15—30. 6. 1941 r.
3) 5) Chimia Nr. 1/3 57—63 (1947 r.)

Summary:

The question of the application of hydrolysing ferments in laundries and their action upon various kinds of fibres is treated for the first time.

The most suitable are pancreatic powders and gland extracts.

The economical and technical results are most interesting.

DZIAŁ DYSKUSYJNY

W sprawie nauczania chemii

Doc. Dr Kazimierz Kapitańczyk (Poznań)

Na podstawie notatek statystycznych, prowadzonych starannie od kilku semestrów, można było ustalić, że np. w Poznaniu ca 70% ocen z chemii na świadectwach maturalnych nie znajduje pokrycia w wiadomościach studentów w zakresie chemii już po pół roku. Wniosek oczywisty, że mamy do czynienia z wadliwie pracującym aparatem szkolnym: albo zawodzi nauczyciel, źle wykładając i źle egzekwując nabyte przez ucznia wiadomości, albo w samej metodzie nauczania istnieć muszą błędy. Wreszcie kumulować się mogą obie przyczyny. W każdym razie na tle fatalnie niskiego poziomu wiadomości chemicznych absolwentów licealnych, noty ich — najczęściej „bardzo dobre" i „dobre" — nie budzą zaufania.

Zresztą jaskrawe obniżenie wiadomości ogólnych jest zjawiskiem pospolitym u młodzieży studiującej, a już np. znajomość wyrazów obcych i pojęć ogólnych często zakrawa na żałosną farsę. Odróżnienie „alegorii" od „allotropii", „interpelacji" od „interpolacji", czy „interpretacji"— to trudności prawie nie do przezwyciężenia. Zupełna ignorancja w zakresie języków obcych pogłębia jeszcze kryzys. Mówię o normalnych absolwentach licealnych, wśród których absolwenci liceów typu matematyczno-przyrodniczego czy matematyczno-fizycznego grzeszą szczególnie brakami w zakresie wykształcenia ogólnego. Na tle tych braków — stan wiadomości młodzieży robotniczo-włościańskiej, awansującej społecznie, po przez studia wstępne, przedstawia się wcale zadawalająco. Motyw ten należy w dyskusji podkreślić, jest on bowiem charakterystyczny.

Ostatecznie ideałem naszym jest dobry fachowiec. W naszym przemyśle dokonuje się rewolucja techniczna. Ta rewolucja wymaga już dzisiaj wyszkolenia wielkich zastępów technicznych sił fachowych, kształconych w szkołach rzemieślniczych, technicznych i na politechnikach, gdyż robotnik stający do pracy w fabryce nie może być analfabetą, bo maszyna z którą wypadnie mu współpracować, wymaga wiedzy o sobie, a znajomość maszyny — to znajomość arytmetyki i algebry oraz pewna kultura techniczna, i **nie tylko techniczna**" (Jerzy Borejsza [6]).

Takie wymagania stawia się w stosunku do robotników. A co powiedzieć o tych, którzy mają pretensje do kierowania przemysłem.

Chemia jako przedmiot nauczania dysponuje poważną szansą w kierunku budowania „wykształcenia ogólnego" uczniów szkół wszelkich stopni i typów. Wykład chemii obejmuje także odpowiednio rozbudowane fragmenty treści historycznej, gospodarczej i społecznej.

Nauczanie chemii musi ulec rewizji organizacyjnej na wszystkich stopniach. Należy uznać przede wszystkim jeden postulat, że nie wszyscy uczący się ukończą najwyższy stopień nauczania. Nie jest to ani potrzebne, ani celowe. Już po ukończeniu szkoły podstawowej liczni jej absolwenci będą musieli poprzestać na tym stopniu szkolenia i przejdą do pracy zawodowej niższego stopnia. Decydującym motywem będzie, przy ew. dalszym kształceniu czy zatrzymaniu, ocena uzdolnienia. Pracujący zawodowo będą mieli prawo do dalszego kształcenia się, będą też napewno popierani w tej dążności.

Nie należy organizować tylko poszczególnych typów nauczania chemii w oderwaniu, ale musi być to program wielostopniowy, powracający tematycznie i organicznie poszerzający się na stopniach coraz to wyższych. W sposób naturalny narzucają się trzy stopnie nauczania chemii:

a) szkoła podstawowa — stopień najniższy,
b) liceum ogólno-kształcące, zawodowe, średnia szkoła dla dorosłych — jako stopień średni,
c) wszelkie studia wyższe niechemiczne

W najwyższym stopniu nie od rzeczy byłoby odpowiednio przystosowane repetitorium z chemii nawet dla prawników. Sprawa wyższych studiów chemicznych jest zagadnieniem odrębnym i doznała już szerokiego przedyskutowania — jak sądzić można słusznie i wyczerpująco — w kołach ku temu powołanych. Wyrazem i owocem tych narad jest choćby publikacja na ten temat, ogłoszona przez prof. Dr. Jerzego Suszkę w „Wiadomościach Chemicznych").

Dla najniższego stopnia nauczania chemii — dla szkoły podstawowej — opracowano mniej więcej przed rokiem dość szczegółowy program nauczania chemii dla klas 7-mej i 8-mej. W międzyczasie ustalono, że szkoła podstawowa obejmować będzie tylko siedem klas, tak, że wspomniany program przestał być w dużym stopniu aktualny. Nie można bowiem sobie wyobrazić, aby nauczanie chemii przesunięto automatycznie na klasę 6-tą i 7-mą. Nie jest to wskazane ani metodologicznie czy też dydaktycznie, ani także ze względu na wiek uczniów czy uczennic. Przewidziany przed rokiem przez Ministerstwo Oświaty program nauczania chemii w szkole podstawowej jest obszerny i w żaden sposób nie mógłby być wyłożony w jednym roku, nawet przy powiększonej liczbie godzin. W ogólnej ocenie wspomnianego projektu programu, zaznaczyć należy, że cechuje go naogół poprawny układ, jest dostatecznie elementarny i wyczerpujący, a braki dadzą się łatwo usunąć. Dodać należy, że nie brak mu rozmachu i robi wrażenie iż robiono go raczej „na wyrost". Jego realizacja wymaga dostatecznych pomocy naukowych i równie dostatecznego przygotowania nauczyciela. Tymczasem współczesna szkoła nie może spełnić ani pierwszego ani drugiego warunku. Jeśli bowiem w liceum, a nawet na roku wstępnym szkół wyższych, często chemię wykładają nie-chemicy, to oczy-

wiście nie można z tego powodu gniewać się i w szkole podstawowej. Chociaż uczenie chemii na najniższym stopniu jest trudniejsze aniżeli na wyższym.

Jak już zaznaczono, program nauczania chemii, w liceum jakiegokolwiek typu, powinien stanowić cykl zamknięty. Nie może on być dalszym ciągiem kursu najniższego, a ma tylko korzystać z jego wyników, jeśli chodzi o wdrożenie ucznia w tok chemicznych pojęć i chemicznego myślenia. Przecież liceum, zwłaszcza zawodowe, ma specjalne cele nauczania i moment ten tymbardziej musi być uwzględniony w toku nauczania chemicznego. Wiadomości, nabyte przez ucznia w szkole podstawowej, pozwolą na szybkie przyswajanie sobie materiału przez niego i na tym swobodniejsze rozbudowanie działów odpowiadających chemii ogólnej, także fizycznej historii chemii i technologii chemicznej.

Na studiach wyższych niechemicznych — sądzę, że wszelkich typów — powinno wykładać się repetitorium z chemii, dostosowane do kierunku studiów. Uwzględnić należałoby koniecznie, takie perspektywy, jak nowoczesne zagadnienia suwerenności gospodarczej, zagadnienia surowcowe oraz sprawę społecznej stopy życiowej i jej zaspakajanie. Nie ma bowiem praktycznie zawodu, któryby mógł zrezygnować choćby z elementów wiedzy chemicznej. Elementy te winny być dostosowane do potrzeb wykształcenia studenta. Sprawa jest tak oczywista, że nie trzeba jej uzasadniać.

Dochodzimy w ten sposób do rzeczy zasadniczej naszych rozważań, do wyników nauczania chemicznego na stopniu licealnym. One to interesują szczególnie uczelnie wyższe. Owoce wiedzy, posiane przez nauczyciela licealnego zbiera profesor szkoły wyższej i jego asystent. I na tym właśnie odcinku rozgrywa się aktualny konflikt, którego wyrazem są choćby już cytowane publikacje w „Przemyśle Chemicznym" [8]), zasadzający się głównie na gromieniu z wysokości szkoły wyższej działalności nauczania stopnia niższego. Na tym miejscu pragnąłbym zaznaczyć tylko, że jeśli chodzi o personel asystencki wyższych uczelni, to jest to grupa nauczycielska, najczęściej nieprzygotowana dydaktycznie do obowiązków jakie spełnia. Często też asystent szkoły wyższej ma się za „małego profesora", narzeka na braki wiadomości u studentów, a niewiele czyni dla ich usunięcia. Spotykałem się też z niezrozumieniem przemian społeczno-intelektualnych, zachodzących współcześnie w szkole i uczniu. Prawda, że na naszych wyższych uczelniach, asystent łączyć musi pracę naukową z pedagogiczną — jest to zło konieczne, trzeba z nim się narazie liczyć i dla dobra ogólnego zrewidować niejedno w postawie „pomocniczych sił naukowych".

Szkoła licealna posiada pewne niedociągnięcia w ogólności, a w zakresie nauczania chemii w szczególności. Dzieje się to z wielu przyczyn. Przede wszystkim szkoła średnia przeżywa okres przebudowy, zarówno ideologicznej jak i programowej. Bardzo możliwe, że już pod koniec 1949 będziemy mieli szanse przebrnięcia przez kryzys, w tej chwili jest on jednak faktem. Wina leży niewątpliwie po stronie ucznia.

Najważniejszą jednak przyczyną niedomagania szkoły licealnej jest katastrofalny stan jej kadr nauczycielskich. Wiele nauczycielstwa nie wróciło do szkoły po wojnie, z rozmaitych powodów. Sporo także personelu uciekło od pracy nauczycielskiej. Bardzo często były to jednostki energiczne i przedsiębiorcze.

Jeśli we współczesnej szkole naszej chemii uczy fizyk, to uznać to należy za pomyślne. Bo chemików praktycznie w szkolnictwie niema. Co sądzić jednak należy, gdy przedmiot ten wykładany jest przez matematyka, geografa, biologa czy zgoła germanistę. Chemicy lokują się najczęściej w przemyśle, są tam bardzo potrzebni i lepiej płatni. Na przestrzeni od 1945 do 1948 przystąpiło w Poznaniu do egzaminu państwowego nauczycielskiego z zakresu chemii troje kandydatów, wszyscy w wieku powyżej lat 40. Dwoje z nich chemii w dalszym ciągu, jak mnie informowano, nie uczy, a jedna z nauczycielek uczy tylko z amatorstwa. To cały narybek na tym dość jednak znacznym terenie.

Tymczasem woła się o unowocześnienie wykładu chemicznego w szkole, o to, żeby nie był on skrótem kursu uniwersyteckiego, żeby wiązał wiedzę z życiem praktycznym, żeby — co bodaj jest najważniejesze — wyrobił u ucznia „kręgosłup chemiczny" [9]). Wszystko to uda się o tyle, o ile potrafi się obudzić w umyśle ucznia wyobraźnię chemiczną.

Aby osiągnąć taki wynik dydaktyczny, musi sam nauczyciel taką wyobraźnię posiadać. Wyrobi ją u siebie przez wielostronną erudycję, nietylko w zakresie ścisłej literatury chemicznej podręcznikowej i literatury pedagogicznej. Musiałby przede wszystkim czytać dobre rzeczy popularno-naukowe, w które obfituje zagraniczna literatura. Tymczasem nasz nauczyciel nie ma praktycz-

nie dostępu do tego rodzaju literatury, a uzbroiłaby go ona w argumenty, obrazy i porównania działające na wyobraźnię ucznia. W Polsce, narazie, nie pisze się takich dzieł, nie tłumaczy się ich, ani adaptuje tego rodzaju literatury. Sporadycznie ukazujące się tomy są naprawdę manną i to zwykle bardzo przy tym kosztowną. Główną winę, jak się wydaje, ponoszą tutaj sfery naukowe, zresztą nietylko chemiczne. Po prostu nie odróżnia się u nas nauki od wiedzy, często popularyzację określa się jako wulgaryzację. Wynika to z fałszywej pruderii naukowej.

Nauczyciela trzeba **wyszkolić, dokształcić** i **opłacić.** A jeśli normalne zajęcia uczonych nie pozwalają na takie ofiary, należy powołać na odpowiednie placówki naukowe ludzi, którzyby specjalnie poświęcili się dydaktyce i metodyce odpowiednich przedmiotów. Podniesie to zresztą autorytet tej dziedziny pracy naukowej.

Swoistą odpowiedzialność za niedomagania naszego szkolnictwa ponoszą urzędnicy, dla których nauczyciele i sprawy szkoły bardzo często są pozycjami w budżecie. A takie pozycje są martwe. Wprawdzie tablica, kreda i ściereczka spełniają bez zarzutu rolę uniwersalnych odczynników chemicznych, są jednak niewystarczające. Wprawdzie dobry nauczyciel i w stoiku przeprowadzi pokaz, ale do pracy w takich warunkach trudno o trwały entuzjazm. Osobliwy przykład „urzędowania"—to komisje recenzyjne dla oceny manuskryptów nowych podręczników. Należałoby zastanowić się nad tym, czy komisje takie nie powiny wyjść z podziemia. Ostatecznie w każdym innym przypadku recenzent spełnia swe obowiązki jawnie i bierze całkowitą odpowiedzialność za swą opinię.

Sfery urzędnicze wywierają także swój wpływ i na programy. Za ich dzieło uważać musimy niektóre programy szkół i gimnazjów przemysłowych, które nie podlegają kompetencjom Ministerstwa Oświaty. Szkoły te mają kapitalne znaczenie społeczne. Mają one przede wszystkim dać warsztatom fabrycznym wykwalifikowanych pracowników. Część uczniów (prawdopodobnie ca 20%) ma wyjść poza staż mistrza. Pozatym, gimnazjum przemysłowe ma umożliwić awans społeczny wszystkim poszkodowanym pod tym względem, ma stworzyć szanse wyszukania talentów oraz stworzyć realną podstawę dla umasowienia wiedzy. Przy tym jednak zapomniano w niektórych przypadkach, że szkoła przemysłowa jest też tylko szkołą, że o jej programie nie może decydować rada zakładowa, czy przygodnie wydelegowany urzędnik. Najlepsza wola nie wiele tutaj pomoże, jeśli zignoruje się elementarne postulaty pracy dydaktycznej. Zapoznałem się z programem nauczania pewnej szkoły przemysłowej, która za podstawę nauczania przyjęła chemię. Program ten jest mechanicznym streszczeniem skryptów akademickich i podręczników, conajmniej, licealnych (i to nie tak znowu nowoczesnych). Zastanawiająca jest beztroska autorów programu, którzy — niewątpliwie w najlepszej wierze — wprowadzili program „akademicki" dla uczniów pochodzenia robotniczego, bez odpowiedniej tradycji szkolnej i często nie mających warunków w domu do uczenia się. Program taki musi ucznia zniechęcić a nauczycielowi nastręczyć wiele kłopotu. W zakresie ćwiczeń uczniowskich, już w drugiej klasie gimnazjum, wprowadzono analizę jakościową i ilościową, wraz z analizą miareczkową, według normalnego akademickiego programu. Nie liczono się w tym przypadku z elementarnym postulatem dydaktycznym, że ćwiczenia w szkole — zwłaszcza ćwiczenia chemiczne — muszą stanowić integralną część wykładu. Studiowanie analizy chemicznej nie znajduje zupełnie uzasadnienia w tym przypadku, mogłoby być stosowane conajwyżej dla zaawansowanych i to na stopniu licealnym. Uczniowie takich właśnie szkół mają prawo do programu, który im to naprawdę **ułatwi.**

Jedną z najważniejszych trosk jest unowocześnienie norm nauczania. Charakterystycznym jest, że w zakresie wydawania podręczników chemicznych, wszelkich typów i stopni, obserwujemy przedruk przedwojennych wydawnictw chemicznych. i to, niezawsze według najlepszego wyboru, raczej, co wygodniejsze. Przy tym ceny podręczników — szczególnie dla szkół wyższych — są skandaliczne.

Na stopniu licealnym należy rozbudować nabytą uprzednio i ponownie ugruntowaną wiedzę chemiczną przez włączenie do wykładu zagadnień bardziej teoretycznych, uwzględnić trzeba także dzieje myśli chemicznej, zarówno ścisłej jak i stosowanej. Specjalny punkt widzenia chemicznego, uwzględniający zainteresowania zawodowe, da już wykład syntetyczny w szkole wyższej.

Nie sądzimy, jednak, aby wybór Polskiego Towarzystwa Chemicznego, jako instytucji kierującej akcją publikacji, był szczęśliwy.

Główny wysiłek reorganizacyjny nauczania chemii powinien, jak się wydaje, skupić się na następujących odcinkach:

1. opracowanie syntetycznego programu nauczania chemii oraz jego odmian w zależności od ściślejszego kierunku specjalizacji ucznia czy studenta,
2. odpowiednie wykształcenie nauczyciela, jego uposażenie i wyposażenie w pomoc, a zwłaszcza w nowoczesną literaturę dydaktyczną, pisaną w dobrej polszczyźnie,
3. staranna rewizja dotychczas stosowanych zasad metodyki i dydaktyki chemicznej i ich unowocześnienie,
4. zorganizowanie ośrodków twórczej pracy dydaktycznej na wyższych uczelniach, przy czym wykorzystać należy w tym kierunku katedry chemiczne na studiach niechemicznych,
5. zorganizować racjonalną politykę wydawania podręczników, uwzględniającą nowoczesny postulat dwutorowości typu podręcznika (popularny i monograficzny).

Tylko staranna organizacja, wszechstronnie przemyślana, pozwoli na dobre szkolenie chemiczne w skali społecznej i przy największej oszczędności czasu.

Przypisy:

1) Dr. Hanna Jabłczyńska-Jędrzejewska — Nowe zagadnienia w nauczaniu chemii — Przem. Chem. Rok 27 — IV (1948), str. 85.
2) Mgr. Wacław Kozielski — Przemysł chemiczny, a chemia w szkolnictwie średnim — Przem. Chem. Rok 27 — IV (1948), str. 229.
3) Kazimierz Kapitańczyk — Nauczanie chemii w Szkołach Inżynierskich — Kronika Szkoły Inżynierskiej w Poznaniu, Rok akad. 1947/48, str. 42.
4) Dr. Hanna Jabłczyńska-Jędrzejewska l.c.
5) Jerzy Borejsza — Na rogatkach kultury polskiej — „Czytelnik" (1948).
6) Jerzy Borejsza — l. c. str. 9.
7) Prof. Dr. J. Suszko — W sprawie programu studiów chemicznych na Wydziałach Matematyczno-Przyrodniczych — Wiad. Chem. Rok II (1948), str. 68.
8) Dr. Hanna Jabczyńska-Jerzejewska l. c. — Mgr. Wacław Kozielski — l. c.
9) Dr. Hanna Jabłczyńska-Jędrzejewska l. c.

Szkolenie inżyniera na kierownika ruchu w fabryce chemicznej

Inż. Jan Sobolewski — P.F.Z.A. Mościce

Wyobraźmy sobie następującą sytuację: młody inżynier, mechanik lub chemik, bez praktyki, o poziomie wykształcenia i uzdolnień nieco powyżej przeciętnej, zostaje zaangażowany do dużej fabryki chemicznej.

Przypuśćmy dalej, że dyrektor jest w tym wyjątkowym położeniu, że może sobie pozwolić na luksus planowego przeszkolenia kandydata i zamierza wyrobić go na dobrego ruchowca, gdyż przewiduje wakans na takim właśnie stanowisku. Na razie oddaje nowicjusza do ruchu, aby się zaznajomił z procesem technologicznym, zaznaczając, że mu nie wolno wydawać żadnych zarządzeń. Po miesiącu wzywa go na rozmówkę, i wysłuchuje opinii jego kierownika, ale do tego czasu powinien obmyślić dalszy plan działania.

Wstawiwszy się w położenie owego dyrektora, może będzie najprościej przypomnieć sobie młode lata w ruchu fabrycznym i rozmaite niepowodzenia, od których chciałoby się uchronić swego wychowanka. Niepowodzenia o których tu mowa, są to następstwa błędnych decyzji.

Jeśli chodzi o proces technologiczny, to decyzja jest często brzemienna w skutki, ale na jej powzięcie jest przeważnie dosyć czasu. Wyjąwszy wypadki nagłe, które powinny być zlikwidowane przez sprawnie wyćwiczoną obsługę, bez czekania na interwencję inżyniera, przeważnie albo wypadek jest pospolity i środki zaradcze są znormalizowane, albo wypadek jest specjalny, a wtedy wskazana jest narada. W takim razie rola inżyniera sprowadza się najczęściej do wybrania najsłuszniejszej propozycji, do czego jest powołany zarówno z racji swej znajomości procesu fabrykacji, jak i środków, którymi rozporządza.

Jeżeli więc posiada on na tyle zwykłej roztropności, aby we właściwy sposób umieć wykorzystać doświadczenie i wiadomości swego personelu, to powinien wybrnąć zwycięsko z trudnej sytuacji. Nie uwalnia go to jednak, bynajmniej, od obowiązku doskonałego opanowania procesu fabrykacji, gdyż po pierwsze on decydu-

je i na nim ciąży odpowiedzialność, po drugie on ma być nauczycielem załogi i on ma ją wyćwiczyć i następnie pilnować, aby metody nie ulegały z biegiem czasu takim wykoślawieniom, któreby prowadziły do pogorszenia jakości produkcji, lub jej warunków.

Ale fabryka, to nie tylko maszyny i procesy, to także ludzie. Aby dobrze prowadzić ruch, trzeba także znać i rozumieć człowieka i mieć odwagę do właściwego z nim postępowania. Z tej strony grozi młodemu inżynierowi znacznie większe niebezpieczeństwo błędnych decyzji. Przede wszystkim w każdym zespole ludzkim jest pewna ilość jednostek przebiegłych, które polują na niedoświadczenie młodego kolegi, czy przełożonego. Stawiają go one w takich sytuacjach, w których musi decydować natychmiast. Może się zdarzyć, że wskutek nieznajomości regulaminu pracy, czy innych przepisów, nastąpi potknięcie przełożonego, które potem utrudnia nowicjuszowi zdobycie należnego autorytetu.

Po drugie, młody człowiek, świeżo po studiach, nie może zwykle równać się pod względem wyrobienia życiowego ze starymi robotnikami. Dlatego jego decyzje mogą łatwo nie zgadzać się z poczuciem sprawiedliwości większości robotników, a przecież pierwszym warunkiem zdobycia powagi — jest rozstrzygać sprawiedliwie. Niestety Politechnika nie może dać w tym kierunku żadnego przygotowania, a nawet trzeba powiedzieć, że studia opóźniają osiągnięcie pełnej dojrzałości życiowej — tym tłumaczy się różne naiwne poglądy u ludzi wielkiej wiedzy. Dlatego to kierownictwo nad wielkim zespołem ludzi można powierzać tylko jednostkom, które zdobyły już należyte wyrobienie, co może trwać krócej lub dłużej, zależnie od uzdolnień i przykładu, na którym się uczą.

Wspomniany „wychowawca" młodego inżyniera musi więc na pierwszy ogień uzbroić swego pupila w wiadomości techniczno-ruchowe, a nadto także w szereg wiadomości z dziedziny organizacji zakładu, praw i obowiązków każdej komórki, a wreszcie w dokładną znajomość regulaminu pracy i najważniejszych miejscowych zarządzeń. Z tych „przedmiotów" należałoby przeprowadzić egzamin, po którymby kandydat mógł otrzymać prawo wystawiania kwitów magazynowych, przepustek, zleceń warsztatowych i załatwiania najprostszych spraw robotniczych. Wtedy ma on teoretyczne kwalifikacje na pomocnika kierownika oddziału. Dalszy jego rozwój jako ruchowca możnaby pozostawić praktyce i zdolnościom, gdyby chodziło o dział techniki, w którym postęp jest powolny. Weźmy jako przykład zaopatrzenie fabryki w wodę. Kierownik oddziału wodnego winien być w pierwszym rzędzie dobrym gospodarzem, planującym ewolucje swego resortu na wiele lat naprzód i zainteresowanym w tępieniu nawet najdrobniejszych uchybień. U takiego człowieka dokładność i systematyczność są ważniejszymi zaletami, niż bystrość i polot.

W przemyśle chemicznym wiele jest jednak dziedzin takich, w których rutyna jest równoznaczna z zacofaniem, ponieważ postęp dokonywa się w sposób rewolucyjny. Tam rząda się od kierownika ruchu, aby był nie tyle gruntownym ale ciasnym specjalistą, ile raczej ekspertem o szerokim horyzoncie, ogarniającym też nowe zagadnienia. Z tym trzeba się najczęściej pogodzić, że systematyczność nie idzie w parze z polotem i jedni ludzie nadają się na takie stanowiska, inni na inne, jakkolwiek bardzo wiele może zdziałać „dobra szkoła", t. j. przyswojenie sobie rozumnych, przemyślanych metod pracy. Szkoła taka polega najczęściej na krytycznej obserwacji przełożonego lub kolegi i dlatego jest rzeczą nadzwyczaj korzystną dla początkującego inżyniera zmieniać środowisko co jakiś czas, aż do chwili wyrobienia sobie własnego „stylu" pracy.

Zmiana stanowiska powinna następować zawsze w tym momencie, kiedy już nowicjusz poznał swe warunki pracy na tyle gruntownie, iż dalszy pobyt w tym samym miejscu oznaczałby popadnięcie w rutynę. Jest to czas znacznie dłuższy od tego, jaki wystarcza na encyklopedyczne poznanie procesu fabrykacyjnego. Przede wszystkim więc, każdy kandydat na kierownicze stanowisko w ruchu, o ile posiada wykształcenie chemiczne, powinien dłuższy czas przepracować jako badacz i wykonać kilka samodzielnych prac badawczych, nawiązujących do jego specjalności.

Potem powinien utrzymywać z komórką badawczą żywy kontakt, a nawet co jakiś czas powracać do niej w celu badania nowych problemów.

Podobnie kandydat o wykształceniu mechanicznym, powinien przepracować około 6 miesięcy w Biurze Konstrukcyjnym, czy Biurze Studiów. W wielu wypadkach nie od rzeczy będzie też trzy miesięczna praktyka chemiczno-analityczna w laboratorium. Z kolei powinno nastąpić przeniesienie na inne stanowisko, lub nawet do innego zakładu na czas od 6 miesięcy do 1 roku, tak dla rozszerzenia horyzontu technicznego, do

czego wystarczyłaby krótsza praktyka, jak i dla poznania metod administrowania.

W ten sposób pojęte wyszkolenie trwałoby około 2 lat. Może ktoś powiedzieć, że przy dzisiejszym braku fachowców i tempie życia przemysłowego — to marzenie ściętej głowy. Tak jednak bynajmniej nie jest. Z wyjątkiem kilku miesięcy, zużywanych na wpracowanie się na każdym stanowisku, cały pozostały czas byłby wykorzystany dla przedsiębiorstwa.

Nie ulega zaś wątpliwości, że w taki sposób uzyskałoby się najprędzej zastęp ruchowców, dojrzałych technicznie i administracyjnie do stanowisk kierowniczych. Jest to conditio sine qua non rozwoju naszego przemysłu, który już dziś cierpi na brak takich ludzi, a musi się liczyć z tym, że stara generacja fachowców może prędzej ustąpi z pola, niż narybek podrośnie, o ile nie zastosujemy racjonalnych, intensywnych metod szkolenia. Plan takiego szkolenia podaje poniższe zestawienie:

Praktyka ruchowa — 1 miesiąc
Egzamin administracyjny
Stanowisko pomocnika kierownika — 3 — 6 miesięcy

mechanik:	chemik:
Biuro Konstrukcyjne — 6 mies.	Laboratorium
Laborat. chemiczne — 3 mies.	badawcze — 9 mies.

Przeniesienie do innego zakładu lub działu: 6 — 12 miesięcy

Wpracowanie się na definitywnym stanowisku — 1 miesiąc.

Na koniec wypada poruszyć kwestię, czy inżynier powinien przyswoić sobie sposób myślenia gospodarczy, czy też winien uprawiać czystą technikę, jako sztukę dla sztuki. Odpowiedź wydaje się prosta: niema w życiu miejsca na stawianie chińskiego muru między jakimikolwiek kierunkami działalności zawodowej. Inżynier-badacz może w pewnych warunkach nie interesować się sprawami gospodarczymi, szczególnie jeżeli sam nie wybiera sobie tematu badań. Niemniej jednak, działalność praktyczna w przemyśle, na stanowisku kierowniczym, a nie tylko doradczym, wymaga skierowania uwagi ku wynikom gospodarczym, które są głównym i ostatecznym celem istnienia przemysłu. Co więcej, począwszy od pewnego szczebla w górę, inżynier winien posiadać nawet znajomość praktyczną pewnych czynności buchalteryjnych, zwyczajów handlowych i operacji pieniężnych, podobnie zresztą, jak kierownik działu sprzedaży, zaopatrzenia, czy magazynu materiałów technicznych musi posiadać choćby elementarną praktyczną znajomość technologii. W przeciwnym razie „ruch" i „administracja" będą mówić do siebie dwoma różnymi językami z oczywistą szkodą dla przedsiębiorstwa. Sądzę, że byłoby jednak niewłaściwe skazywanie inżyniera na praktykę handlową, i że należy zastosować tu dokształcanie drogą kursów i odczytów, w połączeniu ze szczegółowym objaśnieniem aparatu administracyjnego miejscowej fabryki.

W ten sposób zastąpiłoby się czysto empiryczne, a więc rozwlekłe i niezupełne doszkolenie inżynierów, przez celowo zorganizowaną akcję, której wynikiem powinna być oszczędność czasu i trudu przy niewątpliwie lepszym zgłębieniu tematu.

ZE ŚWIATA

Amerykański przemysł chemiczny

Inż. T. Zamoyski

Czerwcowy zeszyt z roku 1948 amerykańskiego miesięcznika „Industrial and Engineering Chemistry", poświęcony został omówieniu postępów przemysłu chemicznego w Stanach Zjednoczonych na przestrzeni 25-cio lecia 1923 — 1947. Dziewięciu autorów przedstawia w artykułach, zajmujących przeszło 50 stron druku, a zaopatrzonych w liczne zestawienia i wykresy, sytuację w dziedzinie surowców, przemysłu nieorganicznego, przemysłu organicznego, olejów i tłuszczów, przemysłu farmaceutycznego oraz obrotów zagranicznych chemikaliami.

Przemysł amerykański *), oparty na technologii chemicznej, znajduje się obecnie na **pierwszym** miejscu w zespole innych gałęzi produkcji,

*) Określenie „amerykański" odnosi się w tym artykule wyłącznie do Amerykańskich Stanów Zjednoczonych, nie zaś do całego kontynentu amerykańskiego.

przewyższając wartością wytwarzanych towarów takie kluczowe pozycje, jak stal lub artykuły żywnościowe. Osiągnięcia roku 1947 wyrażają się w stosunku do roku 1923 wskaźnikiem produkcyjnym 250, przy wskaźniku cen 130 i wskaźniku zarobków osób zatrudnionych w przemyśle chemicznym ponad 200.

Dwie są podstawowe przyczyny tego kwitnącego stanu przemysłu chemicznego. Pierwszą z nich jest znana powszechnie i charakterystyczna dla przemysłu chemicznego wogóle (a więc nie tylko w stosunkach amerykańskich) cecha, że podlega on wahaniom koniunkturalnym w mniejszym stopniu, niż inne gałęzie produkcji. Wynika to z faktu, iż przemysł chemiczny zaopatruje bardzo szeroko rozwinięty wachlarz odbiorców, ze wszystkich niemal pozostałych dziedzin przemysłu, którym dostarcza materiały wyjściowe i pomocnicze; wreszcie przemysł chemiczny sam zużywa pokaźną ilość swych własnych wytworów do dalszego przerobu. (np. kwas siarkowy, kwas azotowy, soda).

Drugą przyczyną rozwoju amerykańskiego przemysłu chemicznego jest wielki postęp naukowy i techniczny, który jest wynikiem kosztownych lecz owocnych prac badawczych.

Postęp ten rysuje się szczególnie wyraźnie na polu mas plastycznych, produktów farmaceutycznych, sztucznych włókien, rozpuszczalników i pewnych specjalnych artykułów chemicznych. (np. środków zwilżających). Amerykańskie sprawozdania produkcyjne podają obecnie wysoką wytwórczość takich artykułów, które przed laty 25 wogóle nie były notowane. Tak np. w roku 1947: produkcja styrenu wyniosła ponad 310 mil. funtów*), glikolu etylenowego — 226,7 mln. funtów, syntetycznego kwasu octowego — 359,8 mln. funtów, syntetycznego metanolu — 541, 5 mln. funtów. W dziedzinie produktów farmaceutycznych: związków sulfamidowych — 6,8 mln. funtów; penicyliny — 41,4 milionów jednostek oxfordzkich; streptomycyny — 9,7 milionów gramów; syntetycznych witamin pochodnych niacyny — 1,1 mln. funtów. Produkcja insektycydów obejmuje 7,5 mln. funtów sześciochlorku benzenu i 47,5 mln. funtów D.D.T.

Porównanie danych produkcyjnych kilku artykułów chemicznych, zestawione na podstawie liczb miesięcznych w latach 1923 i 1947, daje następujący obraz (w tysiącach funtów):

	1923 r.	1947 r.
Aceton	10.928	396.497
Anilina	26.672	107.085
Benzen (bez napędowego)	116.962	1.162.639
Chlorobenzen (mono)	7.025	324.168
Eter etylowy	5.104	41.214
Fenol	3.311	268.460
Formalina	24.081	513.868
Metanol	54.400	562.945
Siarczek węgla	30.559	386.379

Z tablicy tej wynika, że na przestrzeni lat 25-ciu wzrost produkcji podanych w niej związków chemicznych wyraża się wielokrotnością o współczynniku od 5 do 50, a więc bardzo wysokim.

Wytwórczość fabryczna wszystkich produktów organicznych w roku 1923 wyniosła 444,9 milionów funtów, w r. 1946 — 14,4 bilionów funtów. W zakresie przerobu smoły węglowej, wytwórczość półproduktów organicznych wzrosła, z 231,4 milionów do 2,5 bilionów funtów; produktów gotowych — ze 123 milionów do 2,6 bilionów funtów; barwników — z 93,7 milionów do 186,3 milionów funtów; środków leczniczych — z 3,3 milionów do 36,1 milionów funtów.

Jeszcze jednak znaczniejszy rozwój wskazuje przemysł syntezy organicznej, nie związanej z produktami przerobu smoły węglowej. W roku 1923 ogólna produkcja tego działu przemysłu chemicznego stanowiła 90,6 milionów funtów, w roku 1946 — 9,2 bilionów, wzrost więc wyraża się olbrzymim procentem: ponad 10.000%. Jest to wielokrotność, której równych niepodobna znaleźć w żadnej innej gałęzi produkcji, wyłączając tylko przemysł zbrojeniowy w okresach wojen.

Decydującą rolę w tym dziale przemysłu chemicznego odgrywają masy plastyczne, których produkcja w roku 1946 osiągnęła 450 milionów funtów, w czym 156 milionów plastyków poliwinylowych.

W roku 1925 udział poszczególnych metod produkcji organicznych związków alifatycznych był następujący:

drogą fermentacji	85%
drogą destylacji drewna	13%
innymi metodami	12%

*) 1 funt = 0,453 kg.

W roku 1945, w wyniku wielkiego rozwoju syntezy organicznej, stosunek ten, ulegając na przestrzeni 25 lat stopniowej, lecz zasadniczej przemianie, przedstawia się jak niżej:

drogą fermentacji	28%
drogą destylacji drewna	1%
drogą przerobu produktów węglowych	21%
drogą przerobu produktów naftowych	50%

W dziale produktów organicznych największy bodaj postęp wykazuje produkcja sztucznych włókien.

W roku 1923 wyniosła ona 35 milionów funtów, przeważnie włókien wiskozowych i niewielkiej ilości nitrocelulozowych; metoda octanowa stosowana była przez jedno tylko przedsiębiorstwo, produkcja zaś tego włókna nie przewyższała 100 tys. funtów. W roku 1947 wytwórczość sztucznych włókien celulozowych wyniosła ponad 700 milionów funtów sztucznego jedwabiu i 230 milionów funtów włókien ciętych. Udział poszczególnych metod wytwórczości był już zupełnie inny. Wprawdzie metoda wiskozowa wykazuje wciąż przewagę, jednak włókien octanowych wyprodukowano łącznie ok. 280 milionów. Przed laty 25-ciu nie istniała zupełnie produkcja włókien sztucznych, nie opartych na celulozie. W roku 1947 ocena wysokości produkcji tej nowej gałęzi przemysłu chemicznego stanowi wielkość rzędu 70 milionów funtów. Najpoważniejszą pozycją są termoplastyczne włókna poliamidowe (Nylon), ponadto jednak wytwórczość obejmuje inne typy włókien syntetycznych, jak np. poliwinylowe, poliestrowe, białkowe, nieorganiczne. Fabrykacja Nylonu zainicjowana została w r. 1939, a początkowa zdolność produkcyjna wynosiła 4 miliony funtów rocznie. Podwojenie produkcji nastąpiło już po upływie 6 miesięcy od chwili uruchomienia fabryki, a nieustanny rozwój tej gałęzi przemysłu doprowadza do poważnego zwiększenia zdolności produkcyjnej ponad 60 milionów funtów rocznie w r. 1947. Równocześnie następuje obniżenie kosztów własnych i cen nylonu o 50%.

Wielki postęp można zanotować na polu chemicznej obróbki włókna, co w rezultacie daje zwiększenie jego wytrzymałości, fluorescencję, odporność przeciw wilgoci, tłuszczom, ogniowi i ochronę przed wodą, pasożytami i pleśnią.

Rola ropy naftowej, jako surowca chemicznego, była przed 25 laty niedoceniana niemal całkowicie. W roku 1925 zaledwie 0,1% wszystkich organicznych produktów chemicznych, wytwarzanych fabrycznie w Stan. Zjednoczonych, wyprowadzało się z ropy naftowej. W r. 1946 okrągło 50% produktów alifatycznych, a 28% wszystkich organicznych, wytwarzało się na drodze przerobu ropy naftowej i gazu ziemnego.

Produkcja związków organicznych z tego źródła, nie licząc benzenu, toluenu i ksylenu, przekracza 4 biliony funtów. Nawiasem wskazać tu można dla polskiego czytelnika, że prace nad ropą naftową, jako surowcem chemicznym, prowadzone były w Polsce jeszcze w latach 1921 — 1925 i późniejszych m. in. przez prof. Kazimierza Smoleńskiego i liczne grono jego uczniów.

W chwili obecnej produkty naftowe są surowcem, z którego uzyskuje się 50% całej amerykańskiej produkcji alkoholu etylowego, 100% alkoholu izo-propylowego, 75% acetonu, 90% alkoholu amylowego.

Rozwój syntetycznego kauczuku datuje się w U.S.A. od roku 1932, kiedy wypuszczono na rynek polimeryzowany chloropren pod nazwą „Duprene". W roku 1942 Stany Zjednoczone zostały odcięte od źródeł 95% dotychczasowego swego zaopatrzenia w kauczuk naturalny, wobec czego produkcja syntetyczna wzrosła wówczas z 400.000 ton rocznie—bezpośrednio po Pearl Harbour — do przeszło 800.000 ton, produkowanych w 51 fabrykach o zdolności produkcyjnej około miliona ton w stosunku rocznym.

Niemniej wielki postęp daje się obserwować na polu przemysłu nieorganicznego, zwłaszcza w dziedzinie ciężkich chemikalii. Produkcja amoniaku podniosła się z 11.765 ton w roku 1923 do 1.087.000 ton w roku 1947; sody kalcynowanej— z 1.708.000 ton do 4.519.000 ton; elektrolitycznej sody kaustycznej — ze 122.400 ton do 1.574.000 ton; chloru — z 62.700 ton do 1.383.000 ton; karbidu — ze 119.000 ton do 608.400 ton. To samo zjawisko występuje w produkcji kwasów nieorganicznych: wytwórczość kwasu siarkowego wzrosła z 5,4 miliona ton (w przeliczeniu na kwas 100%) do 10,6 milionów ton; kwasu solnego — z 218.500 ton do 424.300 ton; kwasu azotowego z 113.100 ton do 795.800 ton.

Na szczególną uwagę zasługuje rozwój przemysłu azotowego. Stany Zjednoczone przed laty 25 były poważnym importerem związków azotowych, zwłaszcza do celów nawozowych, obecnie są jednym z większych ich eksporterów.

W roku 1924 produkcja, przeliczona na azot związany, ledwie sięgała 11.000 ton. W roku 1946 zdolność produkcyjna przekracza milion

ton w stosunku rocznym. Największy nacisk położony został na produkcję azotanu amonowego do celów nawozowych.

Zanotować dalej należy poważny rozwój produkcji kwasu flouorowodorowego i jego soli. Zdolność produkcyjna przewyższa obecnie 50.000 ton rocznie. Zwiększone podczas wojny zapotrzebowanie, wywołane zostało żądaniami wojska wielkich dostaw 93-oktanowej benzyny lotniczej; obecnie produkuje się długi łańcuch najrozmaitszych związków fluoru, jak połączenia fluoru z chlorem, bromem, kobaltem, magnezem, srebrem; fluorooctan sodu; sześciofluorek siarki itd.

W dziale nieorganicznym obserwuje się ponadto pokaźny rozwój produkcji fosforu, różnych związków siarki, zwłaszcza chlorku tionylu, związków litu, nadlenków, krzemionki aktywowanej.

Geograficzne rozmieszczenie amerykańskiego przemysłu chemicznego uległo również poważnym zmianom. Gdy w r. 1929 około 84% podstawowych działów przemysłu chemicznego koncentrowało się w północno - wschodniej części St. Zjednoczonych, to w r. 1947 bardzo wiele fabryk znalazło się na wybrzeżu zachodnim, środkowo-atlantyckim, oraz w połudn.-zachodnich Stanach. Bliskość surowców, zwłaszcza ropy naftowej, gazu ziemnego, soli i drzewa, oraz taniość prądu elektrycznego, opartego na wyzyskaniu energii wodnej, przyczyniły się do budowy nowoczesnego przemysłu chemicznego na Dalekim Zachodzie, w takich stanach jak Kalifornia, Newada i Waszyngton. Tam właśnie koncentruje się większość produkcji butadienu, styrenu, sadzy, chloro - pochodnych, plastyków i innych.

Wkład inwestycyjny, dokonany w przemyśle chemicznym tej części Stanów Zjednoczonych, w okresie od roku 1923 do roku 1948 oceniany jest na bilion dolarów.

Wiele się mówi i pisze o potężnych sumach pieniężnych, przeznaczanych w Stanach Zjednoczonych na prace badawcze przemysłu w ogóle, przemysłu zaś chemicznego w szczególności. Ujawnione zostało w omawianej publikacji „Industrial and Engineering Chemistry", że obecne roczne wydatki na ten cel wyrażają się liczbą ok. 65 milionów dolarów. Zwraca się przy tym uwagę na konieczność ciągłości badań, która warunkuje postęp techniki przemysłowej i przeciwdziała skutkom depresji koniunkturalnej. Takie produkty jak nylon, neopren i inne plastyki są rezultatem nieustannych badań naukowych, prowadzonych bez względu na koszty, nawet w czasach, najcięższych dla przemysłu.

Ogólna wartość produkcji chemicznej w Stanach Zjednoczonych przedstawiona jest w tablicy I (str. 425).

Wskaźnik cen artykułów chemicznych w roku 1947 obliczony jest na 127,3, przyjmując za 100 rok 1926; ogólny wskaźnik cen w roku 1947 wynosi 151,8.

Zatrudnionych w czerwcu w r. 1947 było ogółem w przemyśle chemicznym 198.800 osób (w r. 1923 — 77.254, w r. 1939 — 70.400); przemysł chemiczny i pokrewne w r. 1947 zatrudniały 563.000 osób, nie osiągając maksymalnej zanotowanej liczby 746.000 osób w kwietniu r. 1943.

Dla całości obrazu należy się wreszcie zapoznać z paru liczbami, charakteryzującymi handel zagraniczny chemikaliami. Najbardziej uderzającą cechą tego obrotu jest wielki wzrost eksportu artykułów chemicznych; gdy przeciętna lat 1921 — 1930 wynosiła 168.651 tysięcy dolarów, to w r. 1947 eksport osiągnął wartość 885.878 tysięcy dolarów, a więc wzrost przeszło pięciokrotnie. Biorąc pod uwagę zwyżkę cen w tym okresie, wzrost wartości eksportu wyraża się czterokrotnością, co jest spółczynnikiem bardzo wysokim. Stanie się on szczególnie wymowny, jeśli przeanalizować liczby importu za te same lata. Wynoszą one: przeciętna 1921/1930 — 125.505 tysięcy dolarów w r. 1947 — 323.259 tysięcy dolarów, a więc wzrost wartości okrągło 2½-krotny, uwzględniając zaś ruch cen — niespełna dwukrotny.

Spółczynnik wzrostu eksportu jest przeto podwójnie wyższy, niż spółczynnik wzrostu importu. Ponadto bilans obrotu zagranicznego chemikaliami, wykazuje zamiast niewielkiego saldo, ujemnego przed 25-ciu laty, poważne saldo dodatnie, wyrażające się za rok 1947 sumą, przekraczającą 500 milionów dolarów. Stany Zjednoczone stały się największym światowym eksporterem chemikalii.

Zmieniła się też struktura handlu zagranicznego. W roku 1939 przywóz nawozów sztucznych i surowców do ich wyrobu — wynosił 23% wartości **całego** importu amerykańskiego; tłuszczów, olejów i wosków — 17%; produktów przerobu smoły węglowej — 13%; chemikalii przemysłowych — 12%. W roku 1947 przywóz tłuszczowy stanowi 32%, natomiast nawozowy — już tylko 13%, żywic — 13%, chemikalii przemysłowych — nadal 12%; natomiast import produk-

Ogólna wartość produkcji chemicznej w Stanach Zjednoczonych

	W tysiącach dolarów			
	1939 r.	1944 r.	1945 r.	1946 r.
Produkty kluczowe	790.400	2.710.100	2.507.100	2.378.500
Inne produkty chemiczne . .	2.507.400	5.074.900	5.561.300	6.311.100
Razem	3.297.800	7.785.000	8.068.400	8.689.600

tów węglopochodnych nie jest już notowany. Krajami, przywożącymi artykuły chemiczne do Stanów Zjednoczonych, były przed wojną: Niemcy, Chiny (oleje i woski), Chile (saletra) i Kanada. Po wojnie te kierunki geograficzne uległy zupełnej zmianie. Pierwsze miejsce w imporcie chemicznym do Stanów Zjednoczonych zajmują kraje Ameryki Południowej, drugie — Kanada łącznie z innymi krajami Ameryki Północnej, trzecie —Azja, a dopiero czwarte — Europa.

W eksporcie amerykańskim na pierwszym miejscu figurują rynki: kanadyjski, australijski i południowo - afrykański. Dalej następują uprzemysłowione kraje Europy, Daleki Wschód, a dopiero na czwartym miejscu — Ameryka Południowa.

Obok tradycyjnych artykułów amerykańskiego eksportu chemicznego, jak: soda, sadza, nawozy fosforowe, dynamit, żywica, terpentyna, siarka itd. — w ostatnich latach wysuwają się na pierwsze miejsca: organiczne barwniki syntetyczne, insektycydy, środki lecznicze, wysokie alkohole. Ponadto zdobywają sobie rynek światowy takie nowości amerykańskie, jak środki pomocnicze dla przemysłu włókienniczego i garbarskiego, masy plastyczne najróżniejszych typów, ekstrakty pachnące i aromatyzujące oraz wiele innych. **T. Z.**

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

AUSTRIA

Z badań nad wirusami

(F. Lieben, Oster. Chem. Ztg. 3-4 1948)

W chemii białek wyodrębniono już dawno grupę tzw. „proteidów", które charakteryzują się tym, że z właściwymi białkami, to znaczy z kompleksami peptydowych łańcuchów, tworzą zupełnie inaczej chemicznie ukształtowane grupy, związane mniej lub więcej mocno. Do takich grup prostetycznych należy, między innymi, kwas nukleinowy; tworzy on całą wielką grupę związków nukleoproteinowych, nad badaniem których w ostatnich latach pracowały niezliczone rzesze biologów, biochemików i biofizyków.

Można dziś śmiało powiedzieć, że badania w grupie tych związków są centralnym punktem zainteresowania wszystkich biochemików, gdyż poznanie ich rokuje nadzieję wyjaśnienia tajemnic życia. Ta nadzieja opiera się na wielkości cząsteczek związków nukleinowych, które zajmują miejsce pośrednie, między największymi cząstkami związków organicznych a zorganizowanymi istotami żyjącymi. Grupa wirusów, o których będzie mowa, stanowi dziś szczególnie interesującą, gruntownie zbadaną podgrupę tych nukleoprotein, wirusy bowiem, dzięki swoim różnym wymiarom, stanowią pomost między ciałami białkowymi a żywymi organizmami. Dziś coraz ciężej ustalić jakąś granicę rozdziału między tymi dwoma zagadnieniami; być może, nie ma to też żadnego sensu. Jeśli weźmiemy pod uwagę np. wirusa mozaiki trawy alfalfa, to jest on mniejszy od cząsteczki białka — cegiełki budowy hemocyaniny. Z drugiej strony, olbrzymi wirus wakcyny jest większy od znanych mikroorganizmów grupy pleuropneumonii, które zostały „oficjalnie" uznane za drobnoustroje żywe, dzięki ich zdolności rozmnażania się. Jeśli by można wirusa wakcynowego hodować na sztucznych pożywkach, nikt napewno nie wątpiłby o jego charakterze żywego organizmu. Istnieją jednak również

organizmy, które zostały uznane jako takie, mimo, że nie dają się hodować na sztucznych pożywkach. Ostatecznej definicji wirusa nie można podać, ale grupę tę można bliżej scharakteryzować w sposób następujący:

1. Cechą zasadniczą proteinwirusa jest ich zdolność reprodukcji w komórkach gospodarza, rozmnażania się jego kosztem. Gospodarz najczęściej jest organizmem wielokomórkowym, jednak w przyrodzie spotykamy wirusy (odmiany), które istnieją w pojedyńczych komórkach bakteryj, są to t. zw. bakteriofagi. Należy przytem podkreślić, że odmiany wirusów różnią się wybitnie pod względem chemicznym i serologicznym od nukleoprotein komórek gospodarza.
2. Podczas rozmnażania się komórek wirusa w komórkach gospodarza, mogą wirusy zmieniać się chemicznie i ich działanie, jako przyczyny choroby gospodarza, może też ulec zmianie; nazywamy to mutacją wirusa;
3. Jak już powiedziano, hodowle wirusów na sztucznych pożywkach nie udają się, mimo wielu czynionych w tym kierunku prób.

Po odkryciu wirusów przez patologów i chemików botaników (Iwanowski 1892 r., Beijerink 1898 r.), zajmowali się nimi najpierw wyłącznie patologowie, ze względu na ich działanie chorobotwórcze, które jest powodowane wzrostem wirusa w komórkach gospodarza. Dopiero w ostatnim dziesięcioleciu, tymi szkodnikami żywych organizmów zajęli się biochemicy. Osiągnięte wyniki są wspaniałe i rokują wiele na przyszłość: angielscy badacze Bawden, Pirie, Bernal, pracując nad strukturą wirusów, stworzyli całą szkołę, której rozbudowę prowadzi się dalej w USA (Fankuchen). W USA też, W. M. Stanley zorganizował grupę badaczy, a wyniki przez nich osiągnięte zostały ostatnio ocenione przez przyznanie Nagrody Nobla. Wyniki badań tej grupy mają znaczenie nie tylko teoretyczne, lecz znalazły zastosowanie w praktyce.

Badania prowadzone były przeważnie na wirusach roślinnych, których większość otrzymano już w formie krystalicznej. Kwasy nukleinowe, wchodzące w skład wirusów, zawierają tylko ribozę jako składnik cukrowy; zawartość kwasów nukleinowych w wirusach waha się w granicach 5 — 40%, i są one znacznie silniej związane z proteinami jak np. w nukleohistonach. To wiązanie, którego natury jeszcze nie znamy, ma charakter raczej typu kwas - zasada. Najlepiej poznanym dziś wirusem jest wirus mozaiki tytoniowej; o jego budowie wiemy dziś stosunkowo dużo. Cząsteczki jego składają się w 6% z kwasów nukleinowych i w 94% z białka. W tym ostatnim stwierdzono definitywnie obecność 16 aminokwasów, które, w przeciwieństwie do nukleoprotein komórek rozrodczych, nie składają się z aminokwasów o charakterze zasadowym. Badania, w których stosowano ugięcie promieni X i mikroskop elektronowy, dostarczyły dalszych interesujących szczegółów, odnośnie wielkości i budowy wirusów. Pojedyńcza cząsteczka wirusa jest pałeczką długości ca 280 milimikrona, a 15 mmikr. szerokości. Mimo, że nie stwierdzono nigdy połączenia charakterystycznego dla wirusa mozaiki tytoniowej, z mniejszymi cząsteczkami, badania jego struktury wykazały, że składa się on z mniejszych jednostek, które są połączone w heksagonalne siatki przestrzenne, tworząc w ten sposób strukturę aktywnych cząstek wirusa. Pozatym istnieją w nim układy wydłużone w łańcuchy, które w ilości 8 wchodzą w budowę cząsteczki wirusa. Te wydłużone układy łańcuchowe kwasów nukleinowych, położone są wzdłuż osi podłużnej cząsteczki wirusa. W ten sposób stwierdzono budowę krystaliczną wirusa. Pojedyńcze cząsteczki skupiają się w igiełkowate kryształy, które można obserwować już pod zwykłym mikroskopem; kryształy te nie zawierają wody.

Za pomocą ultracentryfugi oznaczono ciężar molekularny metodą Svedberga na 40.10^6, podczas gdy metodą dyfuzyjną otrzymano 59.10^6.

Wyżej opisany wirus mozaiki tytoniowej jest tylko drobnym fragmentem z grupy poznanych wirusów. Inne bowiem zawierają wodę krystalizacyjną i mają kształty mniej lub więcej kuliste, dla których można podać „średnice" przeciętne np.: wirus mozaiki trawy alfalfa ca 17 mmikr., dobrze scharakteryzowany wirus pomidorów („Bushy stunt") ca 26 mmikr. wirusy choroby koni (Encephalomyelitis) i królików (Papillome) mają ca 40 mmikr. Wartości te wzrastają do 100 mmikr. dla wirusa influency i wynoszą wkońcu ca 225 mmikr. dla wirusa wakcynowego.

Wirus mozaiki pomidorowej ma skład: 17% kwasów nukleinowych i 83% białka; został on otrzymany we wspaniałych jednorodnych rombododekaedrycznych kryształach. Wirus choroby koni zawiera w swoim składzie około 48% lipoidów obok białka i 5% kwasów nukleinowych, co jest szczególnie godne uwagi. Wielką różnorodność składu chemicznego spotykamy u największego wirusa wakcynowego, który w swoim

składzie zawiera nietylko białka, węglowodany, lipoidy obok kw. nukleinowych (z dezoksyribozą jako składnikiem cukrowym) w stosunku podobnym do składu żywych komórek bakteryjnych, lecz także enzymy fosfatazę, lipazę i katalazę. Z innych substancyj stwierdzono obecność w nim witamin B_2 i biotyny, dwunukleotyd-flaviny i duże ilości miedzi. Nie wiemy dziś jeszcze napewno, czy te substancje są częścią składową samego wirusa, stwierdzono jednak, że te własności enzymatyczne są bardzo silnie związane z wirusem.

W przeciwieństwie do tego, wirusy mozaiki tytoniowej i pomidorowej nie wykazują zupełnie własności enzymatycznych za wyjątkiem specyficznej aktywności właściwej wirusom. U wirusa wakcynowego, jak i u pewnych bakteriofagów (o ciężarze molekularnym ponad 300 milionów i o średnicy ca 100 mmikr.) zbadano przy pomocy mikroskopu elektronowego, obserwując pojedyńcze cząsteczki, ich strukturę wewnętrzną o wzorze malutkich granulek. (Co uważają niektórzy badacze za potwierdzenie struktury krystalicznej — przypisek tłum.).

Z chwilą, gdy uzyskano wiadomości o budowie i własnościach protein wirusowych, rozpoczęto badania w rozmaitych kierunkach. Przykładem tego są badania, prowadzone nad przemianą materii komórki gospodarza, pod wpływem wprowadzonego wirusa itp. Znaleziono między innymi, że przy zakażeniu jednej komórki gospodarza cząsteczkami różnych wirusów, rozmnażają się tylko cząsteczki jednego z nich, podczas gdy rozwój innych zostaje zahamowany. Niekiedy, gdy wymagania odżywcze wprowadzonych wirusów różnią się znacznie, może nastąpić rozwój w komórce gospodarza także innych rodzajów wirusów. W pewnych wypadkach wirus może być zaliczony do normalnych składników komórki gospodarza.

Przykładem takiej „symbiozy" jest obecność wirusa w zdrowych ziemniakach, u których gość nie wywołuje żadnych objawów chorobowych.

Z dużym powodzeniem udało się wpłynąć na chemiczną strukturę molekuły wirusa i odpowiednio ją zmodyfikować. W wirusie mozaiki tytoniowej udało się istniejące grupy sulfhydrolowe utlenić za pomocą jodu i usunąć: wprowadzono na ich miejsce tysiące grup acetylowych, karbodezoksy-, fenylsulfonyl-, malonylowych. Choroba, wywołana tak zmienionymi wirusami, była jednak typowo mozaiką tytoniową, a powstałe w komórce gospodarza nowe cząsteczki wirusa były niczem nie zmienionymi cząsteczkami typowego wirusa mozaiki tytoniowej. Mimo tych negatywnych wyników, wydaje się jednak możliwe, wprowadzenie dziedzicznych zmian cząsteczki wirusa za pomocą znanych reakcyj chemicznych, zmieniających strukturę jego cząsteczek. Rozwiązanie tego zagadnienia może mieć wielkie znaczenie na przyszłość.

W czasie rozmnażania się wirusów w komórkach gospodarza występują mutacje, tak, że w obrębie tego samego rodzaju powstaje nowy szczep. Każdy nowy szczep różni się swoim patologicznym oddziaływaniem od innych wzgl. od macierzystego wirusa: w ten sposób patologowie mogą poznać, oddzielić i kultywować pojedyńcze szczepy.

W niektórych wypadkach jest możliwem wykazać różnice chemiczne w budowie szczepów tego samego wirusa. Te chemiczne różnice polegają na występowaniu lub zaniku pewnych określonych aminokwasów, lub w ilościowym składzie białek, w odniesieniu do jednego wzgl. wielu aminokwasów.

Takie mutacje występują przypadkowo, podczas syntezy nowych cząsteczek wirusa, wzgl. są zależne od zmian zachodzących w komórce gospodarza, gdy wirus znajdzie się w środowisku, do którego nie jest przystosowany. Nowe enzymy i aminokwasy komórki gospodarza mogą prowadzić do przymusowej zmiany budowy, lub poszczególnych części składowych podczas syntezy wirusa.

Gdy weźmiemy pod uwagę podobieństwo kwasów nukleinowych genów i wirusa, zrozumiemy znaczenie usiłowań wywierania wpływu na zmiany struktury cząsteczek wirusa i perspektywy, jakie stwarza możliwość wpływu na geny od zewnątrz.

Przed odkryciem wirusów, usiłowano pewne choroby o charakterze wirusowym (łuszczyca) leczyć przez zastrzykiwanie aktywnych wirusów, których zjadliwość osłabiano przez pobyt w organiźmie nieodpowiedniego gospodarza. Dziś np. żółta febra przestała być groźnym problemem z chwilą, gdy nauczono się wirusa organizmu ludzkiego hodować na małpach, myszach i embrionach kurzych, i te, w osłabionej formie, po wielu pasażach, stosować jako zastrzyki. Hodowany na embrionach jaj kurzych wirus influenzy, daje materiał do zastrzyków, który zmniejsza niebezpieczeństwo epidemii influenzy, wzgl. pozwala ją całkowicie zwalczyć.

W. BRYTANIA

Planowanie w dziedzinie publikacji naukowych

W czasopiśmie angielskim „The Chemical Age" (10 lipca 1948 r.) ukazał się ciekawy artykuł, dotyczący planowania publikacji.

Królewskie Towarzystwo odbyło specjalną konferencję, poświęconą wydawnictwom naukowym.

W Anglii istnieje wiele tych wydawnictw, i to różnych rodzajów. Ponieważ każde, prawie, wydawnictwo pracuje oddzielnie, często ma się do czynienia ze zjawiskiem powtarzania się np. niektórych tematów, lub też niektóre prace są drukowane w niewłaściwych pismach i przez to często nie trafiają do odpowiedniego czytelnika. Ograniczenie się do jednego wydawnictwa naukowego jest nie do pomyślenia.

Jednym z przedmiotów obrad Królewskiego Towarzystwa była sprawa umożliwienia pracownikowi naukowemu uporania się z olbrzymią ilością pism naukowych, które powinien przejrzeć.

Jeden z uczestników zaproponował utworzenie centralnej organizacji selekcji i rozdziału literatury. Przeciwstawiano mu się jednak, motywując, że instytucja tego rodzaju uległaby zniekształceniu i powstałby rodzaj cenzury, zaś czasopisma naukowe, z których wybieranoby materiał zasadniczy, spadłby do roli drugorzędnej. Jednocześnie wytworzyłoby się pewnego rodzaju ograniczenie wolności prasy.

Projektodawca bronił swego punktu widzenia, twierdząc, że instytucja taka nie miałaby nic wspólnego z cenzurą, natomiast zajmowałaby się segregowaniem otrzymywanego materiału i przesyłaniem go do odpowiednich wydawnictw.

Istnieje jednak zagadnienie: jak technicznie przedstawiałoby się segregowanie materiału, to znaczy, kto byłby obowiązany do zapoznania się z tysiącami wydawnictw i zadecydowania, gdzie co się nadaje. Zadanie to byłoby tym trudniejsze, że styl publikacji naukowych staje się coraz więcej skomplikowany i ciężki.

Wprowadzenie skrótów treści byłoby niekorzystne, gdyż po pierwsze: skrót nie daje rzeczywistego obrazu całości, a po drugie—w przypadku, gdy o pismo oryginalne jest trudno — będzie bezwartościowym. Niemniej jednak, pomimo wyżej wymienionych wad, stosowanie skrótów jest to jedna z metod zredukowania czasu, poświęconego na zbieranie literatury odnośnie danego tematu. Jest także wielu zwolenników skrótów obszerniejszych.

Całość zagadnienia pozostaje do dzisiejszego dnia bez rozwiązania, które byłoby dobrodziejstwem dla licznych rzesz pracowników naukowych. **H. B.**

FRANCJA

Przemysł barwnikarski

Według informacji prasy angielskiej, nastąpić ma wkrótce doniosła przemiana organizacyjna na terenie francuskiego przemysłu barwnikarskiego.

Podczas niemieckiej okupacji Francji, udało się koncernowi niemieckiemu I. G. doprowadzić do stworzenia analogicznej organizacji we Francji. Mianowicie, 3 czołowe francuskie przedsiębiorstwa produkujące barwniki: Établissements Kuhlman, Soc. An. de Saint - Denis oraz Saint Clair - du - Rhône połączyły się we wspólny koncern pod nazwą Soc. An. des Matières Colorantes et Produits Chimiques „Francolor". Jako cenę sprzedanych „Francolor"-owi przedsiębiorstw, oznaczono sumę 800 milionów franków, wypłacono wszystkim trzem spółkom, w formie akcji nowego koncernu. Z kolei 51% kapitału zakładowego „Francolor"-u otrzymało I. G., drogą przekazania odpowiedniej ilości akcji przez każdego z trzech pierwotnych akcjonariuszów „Francolor"-u. Te interesujące szczegóły mechaniki powołania „Francolor"-u i opanowania w okresie wojny francuskiego przemysłu chemicznego przez I. G. zostały ujawnione podczas ostatniego procesu sądowego o kolaborację francuskich dyrektorów przedsiębiorstwa.

Po uwolnieniu Francji, należące do I. G. akcje uległy zajęciu przez Rząd Francuski, który powołał ze swej strony tymczasowych administratorów „Francolor"-u. Stan ten trwa aż do chwili obecnej,

t.j. na przestrzeni 4-ch lat. Przyszłe losy „Francolor"-u nie są pewne. Na terenie Francji ścierają się dwa poglądy: przejęcia większościowego portfelu akcji „Francolor"-u na własność Rządu Francuskiego, lub też likwidacja koncernu i powrót każdego z trzech przedsiębiorstw barwnikarskich do rąk ich dawnych akcjonariuszów. W tym ostatnim przypadku przewiduje się jednak powołanie do życia jakiejś nadbudówki organizacyjnej, której zadaniem byłoby usprawnienie i zmodernizowanie francuskiego przemysłu barwnikarskiego.

Niedaleka przyszłość wykaże, która z tych dwóch koncepcji zostanie urzeczywistniona.

T. Z.

SZWAJCARIA

Synteza waniliny, kumaryny i aldehydu anyżowego

Schweizerische Apotheker Zeitung, 21 luty 1948 r.

W niemieckich fabrykach Mannheim-Waldorf otrzymywano na wielką skalę te trzy, wymienione w tytule substancje.

Po zdwuazonowaniu o -anizydyny, poddawano materiał gotowaniu z roztworem $CuSO_4$, a następnie oddestylowywano powstały gwajakol. Następnie działano kwasem nitrobenzeno-sulfonowym, formaldehydem w obecności folii glinowej, w temperaturze — 2°C, w roztworze kwaśnym. Teoretycznie reakcja ta nie została wyjaśnioną. Po zobojętnieniu sodą, ekstrahowano wanilinę benzenem w temperaturze 55°C. Po ostygnięciu następowała krystalizacja.

Produkt oczyszczano przez destylację w próżni (10 mm Hg, 155°C), a następnie przez krystalizację z 25% alkoholu. Ze 100 kg. o-anizydyny otrzymywano 66 kg waniliny. Otrzymywano parę produktów ubocznych obok nieprzereagowanego gwajakolu.

Kumarynę produkowano z o-krezolu, poprzez węglan o-krezolowy i jego dwuchloro-pochodną, która stapiana z octanem potasowym w 200 — 250°C dawała produkt końcowy.

Kumarynę ekstrahowano benzenem, po usunięciu rozpuszczalnika destylowano przy 10 — 14 mm Hg. Następnie krystalizowano z 90% alkoholu, destylowano ponownie i jeszcze raz krystalizowano osiągając 73% czystego produktu.

Aldehyd anyżowy otrzymywano przez utlenianie eteru p-krezylometylowego za pomocą siarczanu manganu, nadmanganianu potasowego i kwasu siarkowego.

Następnie ekstrahowano aldehyd toluenem, przemywano wodą i roztworem octanu sodu i destylowano ponownie. Ze 160 kg eteru otrzymywano 68 kg aldehydu.

H. B.

Postępy wiedzy o koloidach

„Manufacturing chemist." kwiecień 1948 r.

Aerozole.

W ciągu ostatnich lat nauka o koloidach poczyniła znaczne postępy.

Aerozole są to również koloidy. Najprostszym przykładem aerozolu jest zwykły dym. Istnieje specjalny aparat do pomiarów stężenia dymów, a także innych aerozoli. Pomiar jest potencjometryczny, oparty na zasadzie rozpraszania światła przez cząstki, zawieszone w powietrzu lub w innym gazie. Przyrząd wykazuje czułość na stężenie np. $10T^9$ g/l cząsteczek ftalanu dwuoktylowego o średnicy 0,3 mikrona. Przyrząd ten stosuje się najczęściej do kontroli filtrów pyłowych. La Mer i jego współpracownicy w dalszym ciągu prowadzą badania pod względem teoretycznym, zjawiska rozpraszania światła przez cząsteczki w roztworach koloidalnych. Wyniki ich, jak dotychczas, zgadzają się z elektromagnetyczną teorią rozpraszania światła, podaną przez Mie'go.

Polimeryzacja w emulsji

W r. 1947 została podana nowa teoria mechanizmu reakcji polimeryzacji w emulsji.

Aby przedstawić jej najważniejsze punkty, należy sobie zdać sprawę, że w czasie reakcji mamy dwa momenty zupełnie różne:

1) początkowy, gdy polimeryzacja się zaczęła,
2) końcowy, gdy została już utworzona większa część polimeru.

Polimeryzacja zostaje rozpoczęta przez cząsteczki monomeru, rozpuszczone w cząstkach soli kwasów tłuszczowych; utworzone cząsteczki polimeru przenoszą się do fazy ciekłej, zawierającej zaadsorbowane mydło. Drugim miejscem, w którym może być zapoczątkowana polimeryzacja, jest faza ciekła. Jej znaczenie pod tym względem jest zależne od ilości zawartego mydła.

Następnie, większość polimeru powstaje w ten sposób, że cząsteczki monomeru, otaczające początkową cząsteczkę polimeru, podlegają dalszej reakcji. Im większy jest procent mydła, tym większy stopień reakcji, mniejsza jednak jest wielkość cząsteczek. Zjawisko to zostało sprawdzone eksperymentalnie. Autorzy nowej teorii odrzucili stare twierdzenie, że inicjatorami reakcji są cząstki emulsji monomeru. Według nich cząstki emulsji monomeru są, jak gdyby, magazynami dla zaopatrywania komórek mydlanych i cząsteczek polimeru.

Oznaczono wielkość cząsteczek lateksu przez adsorbcję mydła, przy użyciu różnych barwników jako wskaźników nasycenia powierzchni. Wartości otrzymane, zgadzały się z wynikami otrzymanymi drogą pomiarów opartych na rozszczepianiu światła.

Wielkość cząsteczek w pastach i politurach.

Do badania wielkości cząsteczek w tych substancjach zastosowano mikroskop elektronowy. Na podstawie wyników można było wprowadzić pewne poprawki w związku z ilością emulgatora. Potwierdzono istniejący pogląd, że przy zwiększeniu ilości emulgatora zmniejsza się i ujednostajnia wielkość cząsteczek.

Rozpuszczalniki mieszane.

Zastosowanie małych ilości alkoholi, glikoli, fenoli itd. w celu otrzymania przezroczystych roztworów mydeł w rozpuszczalnikach organicznych jest szeroko znane w odpowiednich gałęziach przemysłu.

Zasadnicze badania nad ko-rozpuszczalnością mieszanin glikolu i węglowodorów były przeprowadzone przez Palita i Mc. Baina. Znaleziono wartości rozpuszczalności dla różnych mydeł w mieszaninach tego rodzaju. Są one wyższe, niż dla każdego z czystych rozpuszczalników. Autorzy twierdzą, że następuje to wskutek wiązania wodorowego pomiędzy silnie elektrododatnim atomem wodoru w jednej z grup wodorotlenowych glikoli i grupy — COO' w mydle jednocześnie z rozpuszczeniem alkylowego łańcucha mydła przez węglowodór.

Fenol, cykloheksanol, cholesterol itd. uważane są za posiadające dwie wyżej wzmiankowane właściwości w jednej cząsteczce.

Oznaczenie reagentów czynnych powierzchniowo.

Substancje czynne powierzchniowo w ostatnich latach coraz częściej były stosowane w przemyśle.

Metody, które zostały ostatnio opublikowane, polegały przeważnie na zasadzie tworzenia się kompleksu pomiędzy czynnikami anionowymi i kationowymi.

Preston opisuje metody oznaczania stężenia roztworu, zawierającego substancję anionową, jak np. alkohol sulfonowany, zapomocą miareczkowania roztworem, zawierającym materiał kationowy, jak np. bromek etylopirydynowy. W punkcie końcowym następuje zmiana ciśnienia powierzchniowego roztworu.

Jones w tym samym celu stosował metodę kolorymetryczną z błękitem metylowym, jako czynnikiem kationowym.

Lambert wprowadził metodę nefelometryczną, nadającą się do wszystkich typów elektrolitów koloidalnych. Roztwór, zawierający substancję anionową, jest miareczkowany roztworem z substancją kationową (lub odwrotnie), w takich warunkach, że osad koloidalny wytwarzany jest blisko punktu równowagi i rozpuszczany lub koagulowany za pomocą nadmiaru reagentu.

Punktem końcowym będzie maksymalne zmętnienie, które można już wykryć na zwykłym kolorymetrze.

H. B.

U. S. A.

Wykrywanie i kontrola nieszczelności w urządzeniach o wysokiej próżni

Robert B. Jacobs, Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 791.

Różnorakie zastosowanie wysokiej próżni wskutek rozwoju techniki destylacji, odparowywania i odwadniania, a przede wszystkim jej stosowanie przy rozdzielaniu izotopów uranu, zmusiło do opracowania specjalnych metod szybkiego i pewnego wynajdywania i określania rozmiarów nieszczelności. Dotychczasowe metody były niepewną i długotrwałą operacją: pierwszym etapem było sprawdzenie zmian w ciśnieniu za pomocą jednego z przyrządów (opartych na jonizacji gazu), przy jednoczesnym spryskiwaniu podejrzanej powierzchni lotną cieczą. Drugim etapem było określenie rozmiarów nieszczelności przez b. szybkie obniżenie ciśnienia do maximum, odcięcie danej części od całego systemu i obserwowanie wzrostu ciśnienia. Największym błędem tej metody było odgazowywanie, mogące dać większy efekt od zassanego powietrza.

Nowa technika mierzenia nieszczelności zwiększa dokładność i szybkość pomiaru wielokrotnie, przez zastosowanie przyrządów selektywnych (nie reagujących na opary i gazy systemu, oraz na powietrze — tylko na gaz użyty do próby) i używanie ich w sposób dynamiczny (są one częścią składową aparatury, działając z dużą szybkością).

Z branych pod uwagę przyrządów wybrano spektrometr masowy.

Działa on w sposób następujący: mieszanina gazowa z systemu badanego jest wprowadzona do komory, w której ulega zjonizowaniu pod działaniem strumienia elektronów, pod ciśnieniem poniżej 10^{-4} mm Hg. Ilość tworzących się jonów danego składnika jest funkcją zawartości tego składnika w mieszaninie. Jony są zbierane w strumień i przy pomocy potencjału elektrycznego kierowane poprzez analizator. Przy przejściu przez pole magnetyczne w kształcie klina, jony odchylają się o pewien kąt, zależny od ich masy. Pola dobrane są w ten sposób, że do kolektora (szczeliny) dochodzą tylko jony helu (He^{+}), które w ten sposób można wyodrębnić. Teoretycznie biorąc, przyrząd nie powinien dać żadnego wyniku, gdy w mieszaninie gazów nie ma helu. W praktyce jednak nigdy tego nie osiągamy — właściwym wynikiem będzie różnica między danym pomiarem, a próbą ślepą, w której hel nie występuje.

Sposób postępowania jest następujący: spektrometr masowy przyłącza się do systemu próżniowego koło pompy, kierując jednocześnie strumień helu gazowego na podejrzaną powierzchnię. W wypadku nieszczelności mamy prawie natychmiastową reakcję przyrządu. W praktyce stosowano szybkość przesuwania strumienia helu po badanych powierzchniach 4 do 5 stóp na minutę.

Bardzo duży wpływ na tę metodę ma wyrażenie $\frac{s}{v}$ (S— szybkość pompowania $\frac{\text{stóp}^3}{\text{min.}}$, V— objętość). Załączony tam wykres daje zależność między wskazaniem przyrządu a wielkością $\frac{v}{s}$ przy działaniu helem na nieszczelność w ciągu 1 sek.

Gdy mamy dużą nieszczelność, należy, przed dalszymi próbami, oczyścić całą aparaturę z resztek helu.

Czas oczyszczania jest oczywiście też funkcją $\frac{s}{v}$: im mniejszą wyraża ten stosunek wartość— tym dłużej trwa czyszczenie.

Artykuł zawiera wzory, umożliwiające obliczanie zawartości helu tak w okresie szukania nieszczelności, jak i w czasie czyszczenia aparatury.

Metoda mierzenia rozmiaru nieszczelności polega na następującej zasadzie: w szczelnym zamknięciu umieszcza się badaną część aparatury wraz z kalibrowanym otworkiem umieszczonym w rurze, zamykanej wentylem. Do aparatu i rury załącza się pompę i spektrometr, do szczelnej osłony wypuszczamy pewną ilość helu. Otwieramy wentyl, dajemy takie stężenie helu wewnątrz osłony, aby uzyskać dokładny odczyt (I), proporcjonalny do sumy badanej nieszczelności i kalibrowanego otworku. Następnie zamykamy wentyl i w tym samym stężeniu helu robimy od-

czyt (II), proporcjonalny do badanej nieszczelności. Mamy wtedy:

$$\text{badana nieszczelność} = \frac{\text{odczyt II}}{\text{odczyt I—odczyt II}} \times \text{kalibrowany otworek.}$$

Robiąc pomiary w sposób wyżej opisany, bezwzględne stężenie helu w osłonie nie jest nam potrzebne pod warunkiem utrzymania jego stałości w czasie trwania obu pomiarów.

Artykuł zawiera pozatym jeszcze krótki opis urządzenia, służącego do badania większej ilości części aparatury oraz zwraca uwagę na osłabienie wartości odczytu przy badaniu paru części aparatury z nieszczelnościami, gdy są ustawione w szereg.

W związku z tym, gdy mamy bardziej skomplikowaną aparaturę, w której działa kilka pomp próżniowych, staje się rzeczą ważną wybór miejsca, w którym najlepiej umieścić jest spektrometr. Zagadnienie można sobie ułatwić przez włączenie do aparatury paru kalibrowanych otworków i eksperymentalne próbowanie miejsca, w którym należy umieścić przyrząd.

K. T.

Z. S. R. R.

Otrzymywanie fluoru

Produkcja fluoru na skalę przemysłową bardzo rozwinęła się w ostatnich czasach, gdyż freony służą do oziębiania, różne związku fluoru znalazły zastosowanie jako rozpuszczalniki i surowiec do mas plastycznych, zaś UF_6 jest stosowany do rozdzielania izotopów uranu.

Wszystkie metody otrzymywania fluoru oparte są na klasycznym sposobie Moissan'a — elektrolizie mieszaniny KF i HF. Znamy 5 metod zasadniczych.

1) Elektroliza roztworu KF w fluorowodorze, o składzie KF. 12 HF. Temperatura reakcji wynosi od 50°C do 30°C; wanny, katoda i diafragmy muszą być z platyny, zaś anoda ze stopu irydu z platyną;

2) Elektroliza mieszaniny KF + 8—10 HF; reakcję można prowadzić przy 20—30°C. Trudność polega na tym, że duża zawartość HF powoduje silną korozję. Wanny do tej elektrolizy wyrabiają z miedzi, anody z niklu. Znaczne ciepło reakcji powoduje konieczność chłodzenia wanien, a wydzielający się lotny HF utrudnia pracę.

3) Elektroliza roztworu KF . 2HF, prowadzona w temp. 90—120°, ma przed sobą dużą przyszłość. Wobec niskiej zawartości HF w elektrolicie, korozja nie jest duża i można stosować wanny, diafragmy i katodę ze zwykłej stali, anodę zaś z węgla lub grafitu. Początkowo należy podgrzać elektrolit do 100—120°, następnie zaś ciepło reakcji utrzymuje temperaturę na żądanym poziomie.

4) Elektroliza roztworu KF . HF; temperatura reakcji wynosi powyżej 250°, co wpływa na wzrost korozji; wanny należy stosować z miedzi, lub stopu Monela, anody — węglowe.

5) Stosowanie elektrolitu KF . 3HF. Temperatura reakcji 50—60°. Wanny ze stopu Monela.

Wobec wysokiej aktywności chemicznej fluoru, wanny fluorowe należy wyrabiać z materiałów, niepodlegających korozji; toksyczność fluoru zmusza do hermetyzacji aparatury i zastosowania odpowiednich wskazówek techniki bezpieczeństwa. Elektroliza mieszanin KF+HF daje na obu elektrodach produkty gazowe, co utrudnia ich rozdzielenie.

Ważnym zagadnieniem jest dobór materiału na anodę. Anoda powinna posiadać następujące zalety:

1) dobre przewodnictwo elektryczności,

2) możność zainstalowania dobrych kontaktów,

3) chemiczną obojętność w stosunku do elektrolitu,

4) trwałość mechaniczną,

5) wysoką wydajność w przeliczeniu na prąd,

6) możliwość bezpiecznej pracy w obecności wody w elektrolicie,

7) ciężar właściwy wyższy, niż c. wł. elektrolitu, żeby odłupany kawałek mógł upaść na dno wanny, nie powodując krótkiego spięcia.

Nikiel ma zalety 1, 2, 4, 6, 7, ale łatwo podlega korozji, wydzielając szlam, przerywający normalną pracę wanny, a prócz tego daje małą wydajność w przeliczeniu na prąd (60—70%). Grafit kruszy się silnie i nie nadaje się do wyrobu anod. Elektrody węglowe odpowiadają wymu-

ganiom 1, 3, 5, ale ich trwałość mechaniczna jest niewielka, a wytwarzanie kontaktów — utrudnione. W celu ułatwienia instalacji kontaktów należy wprowadzić do anody węglowej miedź metaliczną.

Różne typy elektrolizerów, opisane w literaturze i opatentowane, dają wydajność fluoru do 95% w przeliczeniu na prąd. Optymalna zawartość HF w elektrolizie wynosi 38—40%, napięcie 8—9 V, zaś gęstość prądu waha się od 800—3.500 A/m^2.

Wysoka aktywność chemiczna fluoru nastręcza wiele trudności przy przechowywaniu i przerobie. Te same trudności napotykamy przy sprężaniu fluoru.

Do chwili obecnej fluor przeprowadzano w stan ciekły przez chłodzenie ciekłym azotem lub tlenem. Mechaniczne metody kompresji zawodzą wobec silnej korozji metali, prócz tego żaden smar nie jest w wystarczającym stopniu obojętny w stosunku do fluoru.

Dość prostym rozwiązaniem zagadnienia jest zastosowanie kompresora przeponowego o 3-ch diafragmach, rozdzielających ciecze:

1. olej mineralny,
2. fluorowany węglodowór,
3. pięciofluorek antymonu,
4. fluor gazowy.

Ciecze te nie reagują ze sobą, co zapobiega zapaleniu się w razie uszkodzenia diafragmy.

Inna metoda polega na oczyszczaniu fluoru od HF przez chłodzenie do —70° pod ciśnieniem 1 atm. Zawartość fluorowodoru spada przytem do 4%. Dalsze oczyszczanie zachodzi na kolumnie absorbcyjnej w temp. 275 — 300° C. dzięki chemisorbcji przez 3 mm. średnicy kuleczki HF—NaF Wychodzący z kolumny fluor, który zawiera nie więcej, niż 0,5% HF, skraplano przez chłodzenie ciekłym azotem do —196°, a następnie odparowywano pod własnym ciśnieniem do stalowych lub niklowych balonów (t. wrz. fluoru =—187°C). Słabą stroną tej metody jest duże zużycie ciekłego azotu (ok. 7 kg. na 1 kg. fluoru).

W laboratoriach uniwersytetu w Columbii do przechowywania fluoru stosowano kuliste balony z niklu albo miedzi o pojemności 3—12 litr. Fluor, wychodzący z elektrolizera, po przejściu przez płuczkę z granulowanym fluorkiem sodu, poddawany był skropleniu i odparowaniu. Wytworzona na ściankach balonu warstewka soli fluoru chroniła tak dalece balon przed korozją, że po roku przechowywania fluoru nie zauważono nawet śladów korozji.

Fluor łączy się prawie ze wszystkimi metalami z silnym wydzielaniem ciepła; obecność wilgoci lub wzrost temperatury przyspieszają reakcję. W związku z tym zdarzają się wypadki spalenia stalowych rur, czy balonów, zawierających fluor, przy zetknięciu z wilgocią, lub jakiemikolwiek substancjami organicznymi.

Badania nad doborem materiałów do aparatów, służących do przewożenia fluoru pozwoliły ustalić następujące wytyczne:

1) przy transporcie fluoru pod zwykłym ciśnieniem można stosować rury stalowe, w razie obecności wody, czy organicznych zanieczyszczeń, metal płonie póki cały fluor nie przereaguje;

2) przy ciśnieniach powyżej 0,35 atm. należy używać do transportu rur miedzianych albo z metalu Monela.

Wypróbowano je do 2,1 atm.; prawdopodobnie nadają się do wyższych ciśnień. Wszystkie stosowane złączenia muszą być spawane.

3) Wentyle, działające pod zwykłym ciśnieniem winny mieć powierzchnię pracującą wyłożoną obojętnymi chemicznie masami plastycznymi, np. teflonem (cztero-fluoro-etan).

W specjalnie ważnych przypadkach należy zastosować dwa wentyle jeden za drugim, zaś między nimi umieścić odcinek rury, wypełnionej chemicznie obojętnym nieaktywnym gazem.

4) Wentyle działające pod wysokim ciśnieniem muszą być wykonane z metalu Monela z powierzchnią pracującą wyłożoną teflonem.

5) Przyrządy kontrolno - pomiarowe nie mogą być narażone na działanie fluoru; należy je oddzielić przez specjalne urządzenia buforowe.

Przy wpuszczaniu sprężonego fluoru z balonów należy prowadzić operację w kilku etapach, zwracając baczną uwagę, by każdorazowy spadek ciśnienia nie przekraczał 1 atm.

Przy pracy z fluorem należy stosować następujące przepisy bezpieczeństwa:

a) Do napędzania wentyli posługiwać się długim trzonkiem, przechodzącym przez ściankę ochronną.

b) Naczynia ze sprężonym fluorem powinny być umieszczone za ściankami ochronnymi. Gdy fluor ulatnia się z nieszczelnego naczynia, należy usunąć balon z zamkniętego pomieszczenia i pozwolić fluorowi wyjść.

c) Konieczne jest dostatecznie częste sprawdzanie szczelności połączeń i wentyli. Nieszczelności wykrywa się przy pomocy zlewki z wodorotlenkiem amonu, powstaje wtedy „dym" fluorku amonu.

d) Aparaturę, zawierającą fluor, należy po użyciu przemyć nieczynnym gazem, albo wyssać pompą próżniową.

e) We wszystkich możliwych przypadkach wprowadzać fluor b. powoli, aby uniknąć burzliwej reakcji.

f) Naczynia, do których ma być wprowadzony fluor, należy przedtem starannie wysuszyć i usunąć z nich organiczne zanieczyszczenia, a następnie przemyć je fluorem, rozcieńczonym nieczynnym gazem.

g) Należy unikać dużej ilości sprężonego fluoru; przy ciśnieniach do 3 atm. dopuszczalna pojemność balonu wynosi 0,5 kg.

Wszystkie aparaty, zawierające fluor winny być pomalowane dla odróżnienia jednym kolorem, zaś budynki fabryczne i wyposażenie oddziału fluorowego muszą być wykonane z materiałów ogniotrwałych.

Wielkie trudności powstają w razie otrzymania dużych ilości gazów, zawierających fluor, oraz nadmiaru wolnego fluoru, który należy unieszkodliwić przed ujściem w powietrze.

Dla pochłonięcia fluoru stosuje się roztwory NaOH 5—10%; Czas zetknięcia roztworu z fazą gazową musi wynosić co najmniej 1 minutę. W laboratoriach używają zwykle roztworu NaCl; wydzielony chlor jest absorbowany przez mleko wapienne. Spalanie fluoru z węglowodorami, np: propanem, okazało się niewygodne, gdyż powstają duże ilości szkodliwego fluorowodoru.

Wiązanie fluoru przez węgiel, czy siarkę daje związki mniej trujące, niż sam fluor, ale wydziela się przytem ogromna ilość ciepła; czasem powstają związki wybuchowe, co w sumie jest b. niebezpieczne.

Wiązanie fluoru przez fluorki metali (Co, Sb) pociąga za sobą konieczność trudnej regeneracji związków fluorowych o wysokim stopniu utlenienia metali.

Ochrona osobista robotników przy pracy z fluorem polega na noszeniu specjalnej odzieży z tkanin ze szklanych włókien oraz okularów z przezroczystej masy plastycznej.

Oparzenia należy wielokrotnie przemywać wodą przez 15 minut; leczenie polega na stosowaniu maści z wodorotlenkiem magnezu, w cięższych wypadkach — na zastrzykach glukonianu wapnia, który daje z fluorem nierozpuszczalny fluorek wapnia.

Analiza gazów na fluor polega na przepuszczeniu masy gazu:

1) przez miedzianą lub niklową rurę ze zgranulowanym fluorkiem sodu (w celu usunięcia HF) następnie zaś

2) przez kolumienkę, zawierającą czysty chlorek sodu. Wydzielony wolny chlor zostaje pochłonięty na zimno przez 2 n. roztwór wodorotlenku sodu, do którego dodajemy jodku potasu i kwasu octowego; wydzielony wolny jod miareczkujemy zwykłemi metodami. Z. R.

KOMUNIKATY

Ukazały się z druku:

1. **Tom I** Wydawnictwa „Chemia i Technika" pod tytułem „Atom i cząsteczka".
   Treść:
   a) **Elektronowa teoria budowy związków chemicznych**
      1. Układ periodyczny pierwiastków w świetle elektroniki — Prof. T. Miłobędzki;
      2. Elektronowa teoria wiązań — Doc. W. Tomassi;
      3. Zdolność do reakcji związków organicznych w świetle elektronowej teorii wiązań — Doc. Z. Macierewicz.
   b) **Zagadnienia fizyki i chemii jądra atomowego.**
      1. Jądro atomowe — Prof. A. Dorabialska;
      2. Promieniotwórczość naturalna — Prof. A. Dorabialska;
      3. Promieniotwórczość sztuczna — Prof. A. Dorabialska;
      4. Bomba atomowa — Prof. A. Dorabialska.

   Cena 1 egzemplarza 260 zł.
   Dla abonentów 200 zł.

2. „Aktywność w termodynamice chemicznej — Doc. W. Tomassi, część tomu IV.
   Cena 1 egzemplarza 120 zł.
   Dla abonentów 90 zł.

Zgłoszenia na wydawnictwo „Chemia i Technika" należy kierować pod adresem Mgr. W. Minorska — Warszawa, ul. Lwowska 17 Delegatura C.Z.P. Chem., wpłaty zaś wnosić do P.K.O. I-2101 Warszawa, właściciel r-ku Kasa I Urzędu Skarbowego — Warszawa na r-k bieżący 329.

W początkach września ukaże się pierwszy numer nowego, bogato ilustrowanego miesięcznika, poświęconego popularyzacji techniki i wynalazczości, wydawanego przez Naczelną Organizację Techniczną pod nazwą:

„HORYZONTY TECHNIKI"

Czasopismo przynosić będzie bogaty materiał ze wszystkich działów techniki i informować o osiągnięciach postępu technicznego w kraju i zagranicą, o ulepszeniach, wynalazkach itp. — Cena pojedyńczego numeru 75 zł. — Zamówienia należy kierować pod adresem czasopisma — Warszawa, ul. Czackiego 3/5. Prenumerata kwartalna wynosi 200 zł. Wpłaty dokonać należy na konto P. K. O. I-7417.

—o—

Nakładem Spółdzielni Wydawniczej „Meta" w Katowicach ukazały się nowe książki:
a) T. Leszczyński: — Technologia Metali Wiertarki — cena zł 240.—.
b) M. T. Huber: — Co dała nam mechanika klasyczna — cena zł 150.—.

KRONIKA

Znane szwajcarskie przedsiębiorstwo „Ciba" w Bazylei, produkujące barwniki i środki lecznicze, ogłosiło swój bilans za rok 1947. Czysty zysk wzrósł z 11 milionów franków szwajcarskich w roku 1946 do prawie 15 milionów w roku 1947. Kapitał akcyjny wynosi 60 milionów franków, dywidendę — w związku z podniesieniem kapitału —obniżono z 20% w r. 1946 do 14% za ostatni rok operacyjny.

Na szczególną uwagę zasługuje w bilansie wydatek 12 milionów franków na prace badawcze, prowadzone przez „Cibę" w r. 1947, a dotyczące przede wszystkim barwników. Badania objęły produkcję barwników, które stosuje się do tkanin, wykończonych przy użyciu żywic syntetycznych.

*

Zasygnalizowano opracowanie nowej Farmakopei Brytyjskiej. Ostatnie, szóste wydanie, ukazało się w roku 1932, a więc przed laty 16 — zamiast postulowanych 10, które dzielić miały następujące po sobie wydania farmakopei. Siódma Farmakopea Brytyjska (B.P. 1948) staje się obowiązującą z dniem 1 września r. b.

Zanotować należy, że ostatnie wydanie Farmakopei Amerykańskiej (U.S.P.) ukazało się w roku 1947.

*

„The Industrial Chemist" ogłosił liczby produkcji magnezu metalicznego w Japonii, podając następujące dane:

	1935 —	332 ton.
	1939 —	1.929 „
	1940 —	3.097 ton
	1941 —	2.687 „
	1942 —	2.792 „
	1943 —	4.132 „
	1944 —	4.811 „
6 mies.	1945 —	888 „

Jak widać z tego zestawienia, produkcja uległa pewnej dezorganizacji w roku 1941 — w okresie przystąpienia Japonii do wojny — poczym wzrastała stale, aż do końca wojny. Nie osiągnęła jednak nigdy całkowitego wyzyskania zdolności produkcyjnej 6.950 ton w stosunku rocznym. Na ogólną ilość 6 fabryk japońskich, 3 produkują magnez z dostarczonego skądinąd chlorku magnezu, 3 zaś przerabiają uprzednio magnezyt na chlorek magnezu.

Fabryki, przerabiające magnezyt na chlorek magnezu, zespolone są z wielkimi jednostkami produkcji sody kaustycznej, skąd pobierają chlor. Pozostałe fabryki magnezu, wychodzące wprost z chlorku magnezu, otrzymują go z zakładów odparowywania wody morskiej dla celów otrzymywania soli, gdzie chlorek magnezu stanowi produkt uboczny.

Dalsza produkcja magnezu oparta jest na normalnej metodzie elektrolizy chlorku magnezu.

T. Z.

V ZJAZD CHEMIKÓW POLSKICH

POD PROTEKTORATEM

Ministra Oświaty Ob. Dr. **Stanisława Skrzeszewskiego**

i

Ministra Przemysłu i Handlu Ob. **Hilarego Minca**

WROCŁAW, 5 — 8 września 1948 r.

KOMITET HONOROWY:

V-Minister Oświaty — Eugenia Krassowska; V-Minister Przemysłu i Handlu Eugeniusz Szyr; V-Minister Przemysłu i Handlu — Inż. Henryk Golański; V-Minister Przemysłu i Handlu — Inż. Bolesław Rumiński; V-Minister Przemysłu i Handlu — Dr Inż. Józef Salcewicz; Wojewoda Dolnośląski — Mgr. Stanisław Piaskowski; Prezydent miasta Wrocławia — Bronisław Kupczyński; Rektor Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu — Prof. Dr Stanisław Kulczyński; Prorektor Uniwersytetu Wrocławskiego — Prof. Dr Seweryn Wysłouch; Prorektor Politechniki Wrocławskiej — Prof. Inż. Kazimierz Zipser; Dyrektor Departamentu w Ministerstwie Oświaty — Dr Włodzimierz Michajłow; Dyrektor Departamentu w Ministerstwie Przemysłu i Handlu — Inż. Jan Pomorski; Przewodniczący Komisji do Spraw Odbudowy Nauki przy Prezydium Rady Ministrów — Prof. Dr Jan Drewnowski; Gen. Dyrektor Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego — Prof. Dr Aleksander Zmaczyński; Członek honorowy P. T. Ch. — Inż. Eugeniusz Kwiatkowski; Członek honorowy P. T. Ch. — Prof. Dr Tadeusz Miłobędzki; Członek honorowy P. T. Ch. Prof. Dr Wojciech Świętosławski; B. Prezes P. T. Ch. — Prof. Dr. Stanisław Glixelli; B. Prezes P. T. Ch. — Prof. Dr Wiktor Lampe; B. Prezes P. T. Ch. — Prof. Dr Adolf Joszt.

KOMITET ORGANIZACYJNY
WYDZIAŁ WYKONAWCZY

Przewodniczący: Prof. Dr Inż. Włodzimierz Trzebiatowski; Sekretarz: Dr Wiktor Gorzelany; Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego — Prof. Dr Józef Zawadzki; Delegaci Zarządu Głównego P. T. Ch. — Doc. Dr Ździsław Macierewicz, Prof. Dr Wanda Polaczkowa; Przewodniczący Sekcji Finansowej — Prof. Dr Inż. Bogusław Bobrański; Przewodniczący Sekcji Programowej — Prof. Dr Inż. Włodzimierz Trzebiatowski; Przewodniczący Sekcji Kwaterunkowej i Informacyjnej — Prof. Inż. Dionizy Smoleński; Przewodniczący Sekcji Wydawnictw — Prof. Dr Inż. Witold Romer; Przewodniczący Sekcji Wycieczkowej — Prof. Dr Inż. Henryk Kuczyński; Inż. Władysław Materny, Prof. Dr Inż. Franciszek Nowotny, Inż. Henryk Olszewski, Prof. Dr Inż. Edwin Płażek, Mgr. Zofia Przybylska, Inż. Romuald Rzeszoś, Inż. Zofia Skowaczewska, Inż. Władysław Starkel, Dr Inż. Bogusława Trzebiatowska, Dr Jadwiga Wojciechowska.

CZŁONKOWIE KOMITETU

Wiceprezes P. T. Ch. — Prof. Dr Osman Achmatowicz; Wiceprezes P. T. Ch. — Prof. Dr Jerzy Suszko; Sekretarz P.T.Ch. — Prof. Dr Witold Tomassi; Skarbnik P.T.Ch. — Prof. Dr Wiktor Kemula; Przewodniczący Oddz. Gdańskiego P.T.Ch.— Prof. Dr Leon Kamieński; Przewodniczący Oddz. Krakowskiego P. T. Ch. — Prof. Dr Julian Kamecki; Przewodniczący Oddz. Lubelskiego P.T.Ch. — Prof. Dr Kazimierz Kalinowski; Przewodniczący Oddz. Łódzkiego P.T.Ch. — Prof. Dr Eugeniusz Michalski; Przewodniczący Oddz. Pomorskiego P.T.Ch. — Prof. Dr Antoni Basiński; Przewodniczący Oddz. Poznańskiego P.T.Ch. Prof. Dr Alfons Krause; Przewodniczący Oddz. Śląskiego P.T.Ch. — Prof. Dr Inż. Adolf Joszt; Redaktor „Roczników Chemii" — Prof. Dr Alicja Dorabialska; Przedstawiciel Redakcji „Przeglądu Chemicznego" — Inż. Stanisław Żeromski; Redaktor „Przemysłu Chemicznego" — Inż. Franciszka Wajngot; Dr Zofia Błaszkowska, Prof. Inż. Włodzimierz Bobrownicki, Dr Inż. Janusz Ciborowski, Prof. Dr Inż. Błażej Roga.

Program Zjazdu

Niedziela 5 września Godz. 11 — Inauguracja Zjazdu — Aula Politechniki; odczyt Prof. Dr Józefa Zawadzkiego: „Problemy rozwoju badań naukowych oraz nauczania chemii na poziomie akademickim w Polsce".

Godz. 16 — Odczyt Prof. Dr Jakuba Parnasa (Moskwa): „Osiągnięcia biochemii". Odczyt Prof. Dr Ignacego Złotowskiego: „Izotopy trwałe i promieniotwórcze w nauce i technice".

Poniedziałek 6 września Godz. 9 — Odczyt Prof. Dr Wojciecha Świętosławskiego: „Rzut oka na stan rozwoju chemii fizycznej" — Aula Politechniki.

Godz. 11 — 14 — Posiedzenia Sekcji — Gmach Główny i Gmach Chemii Politechniki.

Godz. 16 — Odczyt Prof. Dr Osmana Achmatowicza: „Fragmenty z literatury chemii organicznej ubiegłego dziesięciolecia" — Aula Politechniki.

Wtorek 7 września Godz. 9 — Odczyt Prof. Dr Alfonsa Krausego: „Zagadnienia nowoczesnej chemii nieorganicznej" — Aula Politechniki.

Godz. 11 — 14 — Posiedzenia Sekcji — Gmach Główny i Gmach Chemii Politechniki.

Godz. 16 — Odczyt Prof. Dr Wacława Leśniańskiego: „Postępy przemysłowe syntezy organicznej" — Aula Politechniki.

Środa 8 września Godz. 9 — Odczyt Prof. Dr Stanisława Bretsznajdera: Nowe metody pracy przemysłu chemicznego.

Godz. 10 — Odczyt Prof. Dr Aleksandra Zmaczyńskiego: Perspektywy rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce.

Zamknięcie Zjazdu. Aula Politechniki.

Sytuacja w przemyśle chemicznym

w lipcu 1948 roku.

W bieżącym okresie sprawozdawczym, okresie urlopów i planowanych remontów, przemysł chemiczny dzięki wytężonej pracy swoich uszczuplonych w tym czasie załóg ponownie przekroczył zakreślony na lipiec plan produkcji. Pierwszy szacunek wartości produkcji wykonanej dał około 21% powyżej przewidywanego planu, co jest wyjątkowo dużym osiągnięciem, jeśli się weźmie pod uwagę znaczne osłabienie tempa prac z wyżej podanych przyczyn.

Poza pracami bieżącymi zdołano jeszcze w tymże okresie uruchomić kilka nowych produkcji, jako to: w f-ce „Silesia" w Żarowie — chlorek barowy i litopon 50%, w f-ce „Azot" Jaworzno— żelazocjanek sodowy, w Wytwórni nr. 6 w Jeleniej Górze — proszek od bólu głowy o przewidywanej produkcji 200 tys. szt. miesięcznie. W Zakł. Chem. „Anna" w Zdzieszowicach uruchomiono destylację smoły drzewnej. Poza tym uruchomiono połączenie rurociągu północnego z rurociągiem Bytom—Świętochłowice oraz rurociąg do huty Kościuszko, a także zakończono budowę trasy Chorzów—Mysłowice, długości 15 km.

Poza wyżej wymienionymi, nowymi osiągnięciami w przemyśle chemicznym, w okresie sprawozdawczym wznowiono szereg produkcji, przerwanych w poprzednich okresach spowodu przeprowadzenia koniecznych remontów. Znaczną poprawę w zaopatrzeniu w chemikalia i opakowania stwierdza u siebie przemysł tłuszczowy, który plan produkcyjny w najważniejszych swoich artykułach wykonał z nadwyżką. Natomiast w produkcji farb olejnych i lakierów plan wykonano tylko w 93%, zarówno na skutek podwyższenia planu na te artukuły, jak i zatrzymania jednej z fabryk, wymagającej poważniejszego remontu.

W miesiącu sprawozdawczym osiągnięto rekordową produkcję bieli cynkowej blisko 790 t, a także utrzymano na rekordowym poziomie z poprzedniego miesiąca produkcję ultramaryny.

Z najważniejszych remontów, przeprowadzonych w lipcu, wymienić trzeba zakłady takie jak „Czarna Huta", „Silesia" i „Stomil". Gruntowny remont na oddziale chemicznym, przeprowadzony w Chorzowie, przewidywany na 31 dni postoju, skrócony został o 6 dni.

Załączona poniżej tabela, obejmująca wskaźniki produkcji kilkunastu najważniejszych artykułów, przy podstawie styczeń 1947 = 100, oraz procent wykonania planu wykazuje, jak znaczny był rozwój przemysłu chemicznego w lipcu. Planu nie osiągnięto jedynie w kilku artykułach, a mianowicie w oponach i dętkach, w farbach i lakierach oraz w produktach benzolowych. Wyjaśnienie przyczyn niewykonania planu dla dwóch pierwszych artykułów znajdujemy wyżej. Wszystkie pozostałe artykuły wykazują nadwyżkę ponad plan, sięgającą do dwudziestu kilku procent.

Wskaźniki produkcji najważniejszych artykułów

w lipcu 1948 r. — styczeń 1947 = 100

Lp.	Artykuły	wskaźnik lipca	% wykonania planu
1.	Soda surowa	151,2	107,6
2.	Soda kalcynowana	127,0	109,3
3.	Soda kaustyczna	198,5	104,9
4.	Karbid	207,9	115,5
5.	Kwas siarkowy 100%	338,1	107,1
6	Kwas solny	186,0	124,8
7.	Sól glauberska	172,2	127,8
8.	Superfosfat	212,6	122,8
9.	Azotniak	177,6	114,1
10.	Saletrzak	154,2	133,0
11.	Tlen (tys. m^3)	201,9	137,3
12.	Materiały wybuchowe (dla górn.)	146,0	112,4
13.	Produkty benzolowe	155,2	87,0
14.	Produkty smołowe	166,2	123,0
15.	Barwniki	193,0	113,3
16.	Mydło do prania	265,4	102,9
17.	Proszek do prania	143,0	109,9
18.	Farby olejne (lakiery i emalie)	322,5	93,4
19.	Biel cynkowa	221,8	112,8
20.	Ultramaryna	263,8	121,2
21.	Dętki sam. i motocykl.	166,6	44,0
22.	Opony samochod. i motocykl.	153,3	79,1

Produkcja ważniejszych artykułów

w lipcu i sierpniu 1948 r.

w tonach:

Produkty	Wyprodukowano w lipcu	% wykonania planu	Wyprodukowano w sierpniu	% wykonania planu
1	2	3	4	5
PRODUKTY NIEORGANICZNE				
Kwas siarkowy w przel. na 100%	8618,0	107,7	9253,8	115,7
Kwas solny	514,8	112,7	515,4	109,9
Soda surowa	16121,0	107,5	15648,0	97,8
Soda kalcynowana	9189,0	109,1	8716,4	92,6
Soda kaustyczna	4225,0	105,0	4186,5	105,7
Dwuchromiany	99,7	149,3	96,3	117,4
Szkło wodne	256,0	108,9	279,1	118,8
Sól glauberska	1137,0	126,6	988,3	110,1
Karbid (ogółem)	13255,0	113,3	12193,2	104,2
Wapno chlorowane	454,2	112,9	415,9	103,5
Woda utleniona	27,0	100,0	25,3	95,5
Minia ołowiana	146,0	92,1	—	

Produkty	Wyprodukowano w lipcu	% wykonania planu	Wyprodukowano w sierpniu	% wykonania planu
1	2	3	4	5
GAZY TECHNICZNE				
Tlen (1000 m²)	761,0	114,4	823,7	123,7
Acetylen	129,4	107,5	137,0	114,2
NAWOZY SZTUCZNE				
Związki azotu w przel. na N_2	4833,0	131,2	5940,0	108,4
Azotniak	14839,0	114,1	13282,0	102,2
Saletrzak	7049,0	133,0	12321,0	114,3
Saletra amonowa	332,0	166,0	875,0	116,6
Superfosfat	27146,0	118,0	24403,1	106,1
Siarczan amonu	367,0	108,6	365,0	108,3
PRODUKTY SUCHEJ DESTYLACJI DREWNA				
Kwas ostowy techniczny w przel. na 100%.	10,0	111,1	15,4	171,1
Kwas octowy czysty w przel. na 100%.	45,0	107,1	27,8	66,3
PODUKTY SUCHEJ DESTYLACJI WĘGLA				
Smoła surowa (koksownicza i gazownicza)	1258,0	112,3	1290,0	115,2
Produkty smołowe (ogółem)	16907,0	123,0	16800,0	120,0
Produkty benzolowe (ogółem)	3128,0	87,0	4179,0	115,0
Koks	37072,0	112,1	37788,0	114,2
Pak	5275,0	110,3	4940,5	103,6
Toluol	101,0	144,3	75,0	107,1
Naftaleny (surowy, prasowany, wirowany, oczyszczony)	1143,0	148,4	982,0	127,7
WYROBY ORGANICZNE USZLACHETNIONE				
Barwniki	250,0	115,7	266,6	120,6
WYROBY TŁUSZCZOWE				
Oleina	67,0	134,0	65,0	130,0
Stearyna	34,0	113,3	30,0	100,0
Gliceryny (dynamitowe, techniczne, farmaceutyczne)	52,0	126,8	62,0	147,6
Mydło do prania	1326,0	103,9	1395,0	109,3
Proszki do prania	1695,0	115,4	1850,0	125,9
Kleje (skórny i kostny)	168,0	171,4	105,5	105,6
WYROBY GUMOWE				
Pasy i transportery	126,0	97,7	187,0	102,8
Opony rowerowe	92,0	143,8	193,7	135,9
Opony samochodowe i motocyklowe	—	—	258,4	110,1
Dętki samochodowe i motocyklowe	—	—	37,6	117,1
Dętki rowerowe	10,0	90,9	26,6	93,0
FARBY SUCHE I MALARSKIE				
Sadza aktywna	210,0	86,4	191,1	78,6
Ultramaryna	90,0	121,6	89,6	121,1
Litopon	262,0	116,4	218,9	115,2
Biel cynkowa	789,0	112,7	714,7	102,1
Farby olejne i lakiery	645,0	93,4	641,0	92,5

WARTOŚĆ PRODUKCJI WEDŁUG CEN PODSTAWOWYCH
w miesiącu lipcu i sierpniu 1948 r

w tys. złotych

ZJEDNOCZENIE PRZEMYSŁU	Lipiec			Sierpień		
	Plan	wykonano	% wykonania planu	Plan	wykonano*)	% wykonania planu
Nieorganicznego	8351	10067	120,5	8329	9406	112,9
Nawozów Sztucznych	19086	22386	117,3	24224	26000	107,3
Koksochemicznego	11203	13294	118,7	11354	13600	119,8
Materiałów Wybuchowych	5367	6599	122,9	5451	67[illegible]2	123,1
Gazów Technicznych	1809	1975	109,2	1775	2215	124,8
Organicznego	5780	7344	127,1	6302	7743	122,9
Farmaceutycznego	3569	3146	88,1	3760	3000	79,8
Gumowego	5568	6454	115,9	8600	10600	123,3
Przetw. - Tłuszczowych	4868	5946	122,2	5217	6190	118.7
Farb i Lakierów	2528	2678	105,9	2533	2600	102,6
P. K. A. Chemicznej	274	487	177,7	274	482	175,9
Dwory	369	454	123,0	256	450	175,8
Ogółem	68772	80830	117,5	78075	88998	114,0

*) dane za sierpień tymczasowe, częściowo szacunkowe.

Sprawozdanie
ze stanu rejestracji w Urzędzie Patentowym patentów stanowiących własność przemysłu chemicznego

ZJEDNOCZENIE PRZEMYSŁU	Posiadana ilość patentów szt.	Wykonanie w II kwartale				Uwagi
		Odtworzono w U. P. w ubiegłym okresie do końca I kw. szt.	Odtworzono w II kw. 1948 szt.	% wyk.	Pozostawiono do wygaśn. pat. szt.	
Nieorganicznego	8	3	5	100	—	Do dn. 30.6 48 r. przeprowadzono restytucję patentów, które zostały zakwalifikowane jako patenty aktualne nadające się do wykorzystania w produkcji.
Nawozów Sztucznych	20	3	8	55	9	
Koksochemicznego	—	—	—	—	—	
Materiałów Wybuchowych	56	—	16	29	40	
Gazów Technicznych	1	—	—	—	1	
Organicznego (z Rokitą)	7	—	4	57	3	
Farmaceutycznego	19	1	5	31	13	
Gumowego i Tw. Sztucznych	2	—	—	—	2	
Przetworów Tłuszczowych	—	—	—	—	—	
Farb i Lakierów	2	1	—	50	1	
Dwory	—	—	—	—	—	
P. K. A. Chem.	—	—	—	—	—	
Ogółem	115	8	38	40%	69	

Akcja odtwarzania patentów przedwojennych i z okresu wojny została zakończona 30.6. 1948 r.

Wartość produkcji wg cen 1937 r
na 1 pracowniko-godzinę grupy produkcyjnej
(wskaźnik wydajności pracy)

II kwartał 1948 r.

ZJEDNOCZENIE PRZEMYSŁU	średnio I kwartał	kwiecień	maj	czerwiec	średnio II kwartał
Nieorganicznego	7,35	7,45	7,86	7,26	7,52
Nawozów Sztucznych	14,08	13,43	15,03	14,51	14,32
Koksochemicznego	11,72	11,44	12,02	11,99	11,82
Materiałów Wybuchowych	9,07	8,89	9,08	8,81	8,92
Gazów Technicznych	9,21	14,21	10,79	10,91	11,97
Organicznego (z Rokitą)	10,28	10,29	10,03	11,40	10,57
Farmaceutycznego	9,21	9,32	9,42	9,61	9,45
Gumowego i Tw. Sztucznych	5,18	5,69	5,65	5,54	5,63
Przetworów Tłuszczowych	11,55	11,89	12,46	12,53	12,29
Farb i Lakierów	10,37	10,67	11,58	11,47	11,24
Zakł. Synt. Dwory	—	—	9,61	11,58	10,59
P. K. A. Chem.	7,31	6,86	7,49	7,42	7,26
Ogółem	9,68	9,71	10,31	10,22	10,08

SPROSTOWANIE
do artykułu
„PRZEMYSŁ KOKSOWNICZY W POLSCE"
zamieszczonego w Nr 5 str. 266.

Według autorów produkcja koksu w 1937 r. w Wielkiej Brytanii wynosiła 15.171.000 ton. Cyfra ta w rzeczywistości odnosi się wyłącznie do koksu hutniczego.

Do tej cyfry („Monthley Digest of Statistic" podaje cyfrę 287.000 ton tygodniowo, czyli 14.924.000 ton rocznie) należy dodać 11.024.000 tysięcy ton koksu gazowniczego.

Produkcja koksu Wielkiej Brytanii wynosiła zatym w 1937 roku 25.948 tysięcy ton.

—o—

W październiku br. zostaną wznowione
WIADOMOŚCI ELEKTROTECHNICZNE
miesięcznik dla elektryków - praktyków.
Redaktor inż. Włodzimierz Kotelewski.

Prenumerata kwartalna zł. 180.—. Cena pojedyńczego numeru zł. 60.—. Prenumeratę należy wpłacać na konto PKO I-4242 Przeglądu Elektrotechnicznego. (Podawać dokładny adres, nazwę instytucji lub nazwisko i przeznaczenie wpłaty) Adres Redakcji i Administracji: Warszawa, Al. Stalina Nr. 27.

Zestawienie

oszczędności zgłoszonych przez Zjednoczenia i Zakłady (wg. Zjednoczeń).

II kwartał 1948 r. W tys. złotych

ZJEDNOCZENIE PRZEMYSŁU	Dodatkowo I kwartał	Kwiecień	Maj	Czerwiec	Razem II kwartał
Nieorganicznego	—	25 082	35 499	29 145	89 726
Nawozów Sztucznych	—	38 354	27 702	26 313	92 369
Koksochemicznego	979	6 445	6 611	6 117	19 173
Materiałów Wybuchowych	—	22 077	20 246	20 274	62 597
Gazów Technicznych	—	7 141	3 650	4 530	15 321
Organicznego (z Rokitą)	—	9 790	12 037	18 535	40 362
Farmaceutycznego	46	3 288	2 962	2 315	8 565
Gumowego i Tw. Sztucznych	—	—	—	—	—
Przetworów Tłuszczowych	9 271	4 337	5 112	5 779	15 228
Farb i Lakierów	—	5 464	6 899	7 323	19 686
P. K. A. Chem.	—	643	361	340	1 344
Centr Handl. Przem. Chem.	—	45 014	—	—	45 014
Ogółem	10 296	167 635	121 079	120 671	409 385

ERRATA

Nr 4 kwiecień 1948 r.

str. 206 II szpalta, wiersz 2-gi od dołu zamiast: **„dla osiągnięcia"** winno być **„dla odciągnięcia"**.
str. 219 II szpalta, wiersz 1-szy od góry zamiast: **„policenów"** winno być **„poliocenów"**.
str. „ Tablica I, cz. I zamiast. „%" winno być **„°C"**.
str. „ Tablica I, cz. II zamiast: **„Sp. sulfonowy"** — winno być **„Sp. sulfonowy"** 41)
str. 224 II szpalta, wiersz 6-ty od dołu zamiast: **„Andianowa"** winno być **„Andrianowa"**.

Nr 5 maj 1948 r.

str. 316, 1 szpalta, wiersz 13 od dołu: zamiast **„ciekłego"** winno być **„ciepłego"**!

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. Rytlowa 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 571. Spółdz. Wydawn. „WIEDZA" Druk. Nr 8. W-wa, ul. Piusa XI Nr 15. B—62508