

P. 707/49

BIBLIOTEKA  
GŁÓWNA  
POLITECHNIKI  
GLIWICKIEJ

INSTITUT  
GLIWICKI

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ROK (28) V

NR 7

LIPIEC 1949 R.

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

## T R E Ś Ć

	Str.		Str.
M. Zdarzyński - Hermanowski — Działalność Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w II-gim kwartale 1949 r. . . . .	349	St. Chudzyński — Otrzymywanie przemysłowe kwasów nienasyconych metodą Burnsa, Jonesa i Ritchie'go . . . . .	379
Prof. A. Krause, Mgr K. Appelt i St. Kotkowski — Reakcja benzydynowa w zastosowaniu do badania katalizatorów . . . . .	351	Inż. M. Formanowicz — Mocznikowo - formaldehydowy klej „Ibelit“ produkcji krajowej . . . . .	384
Dr Inż. B. Roga i Inż. J. Szuba — Przyczynek do badania własności fizyko - chemicznych, sadz aktywnych . . . . .	357	Inż. T. Czerpiński — Drogi rozwojowe produkcji przyśpieszaczy wulkanizacyjnych, stabilizatorów oraz tioplastów . . . . .	389
Dr Inż. Z. Zieliński — Inżynieria chemiczna, jej zakres i stosunek do przemysłu chemicznego . . . . .	364	PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ Z S. R. P. . . . .	390
Mgr S. Janiszewska - Brożek — Substancje rakotwórcze . . . . .	370	Niemcy . . . . .	399
		W. Brytania . . . . .	402
		Z półki księgarskiej . . . . .	404
		Statystyka . . . . .	

## СОДЕРЖАНИЕ:

- М. Здажински-Германовски — Деятельность Главного Управления Химпромышленности за II кв. 1949 г. в Польше
- Проф. А. Краузе, Мгр. К. Аппельт и С. Котковский — Бензидиновая реакция для исследования катализаторов
- Др. инж. Б. Рога и инж. И. Шуба — О исследовании физико-химических свойств активных саж
- Др. инж. Зелински — Химическая аппаратура и ее соотношение к химпромышленности
- Мгр. С. Янишевска-Брожек — О раковозбуждающих веществах
- С. Худзински — Получение ненасыщенных кислот по промметоду Буриса, Джонса и Ритчи
- Инж. М. Форманович — Мочевинно-формальдегидовый клей польского производства „Ибелит“
- Инж. Т. Черпиански — Пути развития промышленности ускорителей вулканизации, стабилизаторов и тиопластмасс.

### За рубежом

- С. С. С. Р.  
Германия  
В. Британия
- Из новых книг  
Статистика.

## CONTENTS

- Activities of the „Centralny Zarząd Przemysłu Chemicznego“ for the first half a year 1949 — by M. Zdarzyński-Hermanowski.
- The benzidine reaction in the catalyst investigation — by A. Krause, K. Appelt and St. Kotkowski.
- A note on examination of the physicochemical properties of active soot — by B. Roga and J. Szuba.
- Chemical Engineering and the field it covers — by Z. Zieliński.
- Carcinogenic compounds — by S. Janiszewska-Brożek.
- Preparation of unsaturated acids in the industrial scale by the method of Burns, Jones and Ritchie — by S. Chudzyński.
- Formaldehyde-urea glue „Ibelit“ produced in Poland — by — M. Formanowicz.
- Development of the production of vulcanization accelerators, stabilizers and thioplasts — by T. Czerpiński.

### FOREIGN TECHNICAL PRESS REVIEW

- U S S R.  
Germany.  
Great Britain.  
Book reviews  
Statistics



## Działalność Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w II kwartale 1949 r.

M. Zdarzyński-Hermanowski

Przemysł Chemiczny wykazał w II kwartale rb. dalszy postęp w dynamice produkcji. Ogólna jej wartość wzrosła w tym okresie w porównaniu z I kwartałem rb. o 3,8%.

Postęp to wprawdzie mniejszy od uzyskanego w I kwartale rb. (8,4% wzrostu) w stosunku do poprzedniego, trzeba jednak mieć na uwadze, że w omawianym okresie roku uwydatniało się już obserwowane także w latach ubiegłych sezonowe, nieco mniejsze natężenie produkcji, spowodowane względami organizacyjno-technicznymi (m. in. urlopy, remonty).

Plan operatywny na II kwartał br., przewidujący zwiększenie wartości produkcji, wykonany został z nadwyżką ok. 10%. Tak poważne przekroczenie planu operatywnego, znacznie wyższe niż w kwartale poprzednim (7%), zawdzięczać należy wynikom akcji społecznych (Czyn 1 Majowy oraz Kongres Zw. Zaw.), które spowodowały poważny wzrost produkcji, w planie na ten okres, rzecz prosta, nie przewidywany.

Ogółem wartość produkcji przemysłu chemicznego w I półroczu br. osiągnęła sumę wyższą, niż w którymkolwiek dotąd okresie półrocznym.

Te, obiektywnie biorąc, poważne osiągnięcia, nie zadawałają kierownictwa C. Z. P. Chem. i załóg podległych mu wytwórni. Na naradzie gospodarczej w Chorzowie w dniu 23.5 br.

uchwalono przekroczenie planu rocznego o 11,5%.

W stosunku do tych ambitnych, lecz zupełnie realnych zamierzeń dorobek I półroczu przedstawia się, na pierwszy rzut oka, raczej skromnie. W pierwszej połowie roku uzyskano 46,8% projektowanej produkcji rocznej, na II półroczu wypada stosunkowo więcej (53,2%).

Rzecz prosta realizacja przyjętych zobowiązań wymagać będzie wzmoczonego wysiłku załóg i kierownictwa. Nie mniej jednak wykonanie w II półroczu stojącego przed przemysłem chemicznym zadania w pozostałej, większej stosunkowo części, znajduje oparcie w obserwowanej dotąd dynamice przemysłu. W r. 1948 w II półroczu wykonano 53% całorocznej produkcji, w r. 1947 nawet więcej, bo z górą 55%.

Opierając się tedy na dotychczasowej dynamice przemysłu, a także biorąc pod uwagę przewidywane w tym czasie ukończenie poważniejszych inwestycji można uważać, że podjęte przez C. Z. P. Chem. zadanie jest wprawdzie trudne, lecz realne.

Przechodząc do omówienia produkcji przemysłu chemicznego pod względem ilościowym, należy podkreślić, że w II kwartale br. wytwórczość wzrosła w stosunku do kwartału I-go, w następujących, ważniejszych artykułach (w nawiasach procent wykonania planu operatywnego na II kw.):

1) biel cynkowa . . . . .	27,1% (105,1%)
2) wyroby lakiernicze (o- gólem) . . . . .	25,7% (138,0%)
3) siarczan amonu . . . . .	12,1% (122,3%)
4) produkty smołowe (o- gólem) . . . . .	11,9% (115,9%)
5) kwas octowy 100% tech.	10,1% (100,0%)
6) sól glauberska . . . . .	9,4% (119,5%)
7) tlen . . . . .	8,0% (102,8%)
8) pasy i transportery . . . . .	8,0% (115,5%)
9) kwas siarkowy . . . . .	7,6% (107,7%)
10) kwas solny . . . . .	6,5% (106,6%)
11) soda kaustyczna . . . . .	6,9% (106,1%)
12) „ kalcynowana . . . . .	6,1% (115,8%)
13) „ surowa . . . . .	5,3% (107,7%)

Jednocześnie można odnotować spadek w II kwartale, w stosunku do I-go, produkcji niektórych wyrobów.

Zastrzec się jednak należy, że plany operatywne, kwartalne i miesięczne, uwzględniając występujące w danym okresie okoliczności (remonty, urlopy, sezonowe zmiany zapotrzebowania), wykazują odchylenia od proporcji, jaka przypadłaby na dany okres, w/g obowiązującego planu rocznego. Nie uwzględniają one także ponadplanowych zobowiązań załóg.

Biorąc powyższe pod uwagę, pomimo korzystnych wyników w stosunku do planu operatywnego, nie można dotychczas uważać za zabezpieczoną sytuację:

- 1) na odcinku kwasu siarkowego—daje się tu zauważyć ostatnio znaczna poprawa — w czerwcu br. osiągnięto poziom produkcji, prawie wystarczający do wykonania zobowiązań produkcyjnych na br., jednak dla wyrównania niedoborów z miesięcy ubiegłych winien on w II półroczu ulec dalszemu podwyższeniu,
- 2) produkcji sody, która ulega stałej poprawie, jednak uzyskany dotąd poziom nie jest jeszcze wystarczający ze stanowiska planu rocznego i zobowiązań,

Na odcinku inwestycyjnym na 30.6 nie zrealizowano całości kredytów wg P. I. 1949 r. Ten stopień realizacji planu br. nie odzwierciedla należycie działalności aparatu inwestycyjnego C. Z. P. Chem. w I półroczu.

W I kwartale br. główny wysiłek tego aparatu skierowany był na realizację pozostałych i dodatkowych kredytów z P. I. r. 1948, co. oczy-

wiście nie znajduje wyrazu w przytoczonym wyżej wskaźniku finansowym wg P. I. r. 1949.

Wskaźnik technicznego wykonania inwestycji jest nieco większy od finansowego i na 30.6 br. wynosi 26,6.

Z inwestycji ukończonych w II kwartale br. wymienić należy poważne roboty w przemyśle barwników oraz nawozów sztucznych.

Stan zatrudnienia w przemyśle chemicznym wzrósł w ciągu II kwartału o ok. 1%, a na przestrzeni całego II półrocza o ok. 4%. Wzrost ten następuje wolniej od zwiększenia wartości produkcji w tymże czasie.

Ogólne zużycie roboczo- i pracowniko-godzin w II kwartale, poza przejściowym wzrostem w maju br. wykazuje tendencję malejącą. Ta sama tendencja daje się na ogół stwierdzić na przestrzeni całego I półrocza (z pewnym wzrostem w marcu i maju, jak wyżej wspomniano).

W wyniku powyższego wskaźnik wydajności, zarówno na 1 pracownika i na robotniko-godzinę, wykazuje stały, poważny wzrost.

Wydajność pracy na 1 pracowniko-godzinę grupy przemysłowej t. zw. wskaźnik (A) wzrosła od stycznia do czerwca br. o 18%. Średni wskaźnik (A) na I półrocze (11,19) przekracza o ok. 4% planowany na br. (10,79) i niemal pokrywa się ze wskaźnikiem oszczędnościowym (11,20).

Współzawodnictwo pracy rozwijało się nadal pomyślnie, obejmując już w maju br. ok. 60% ogólnej liczby pracowników przemysłu chemicznego, zarówno fizycznych jak i umysłowych. Współzawodnictwo międzyzakładowe rozszerza się także, obejmując dalsze wytwórnie (Pe-Pe-Ge — Stomil). W wyniku punktacji we współzawodnictwie F-ki: „Boruta“, F. Z. A. „Chorzów“ i F. Z. A. „Mościce“, zwycięstwo uzyskała F. Z. A. „Mościce“.

W ramach systemu oszczędnościowego w m. kwietniu skorygowano dotychczasowy plan, podwyższając sumę przewidywanych oszczędności z 2,3 na 3 miliardy zł. Kwota ta nie obejmuje oszczędności z upłynięcia remanentów (664 milj.) oraz oszczędności na inwestycjach (702 milj.).

Akcja socjalna uległa w II kwartale br. dalszej rozbudowie. W okresie tym rozszerzono do zadań ośrodków zdrowia dotychczasowe ambulatoria fabryczne w „Rokicie“ i F. Z. A. w Mościcach oraz przygotowano do uruchomienia w F. Z. A. w Chorzowie i f-ce „Azot“ w Jaworznie.

Akcje społeczne, związane ze świętem robotniczym 1 Maja oraz Kongresem Związków Zawodowych, znalazły żywy oddźwięk wśród załóg zakładów przemysłu chemicznego.

Zobowiązania załóg wytwórni, podlegających C. Z. P. Chem., wykonane w ramach Czynu 1 Maja przyniosły wzrost wartości produkcji o zgórą 10 milj. zł. wg cen podstawowych. Łącznie z zobowiązaniami, niezwiązanymi z produkcją, przedstawiają one wg cen bieżących równowartość ok. 1.100 milionów.

Wartość zobowiązań o charakterze produkcyjnym, zrealizowanych w ramach Czynu Kongresowego wynosi ok. 4 milj. złotych podstawowych, zaś zobowiązań niezwiązanych z produkcją ok. 17,4 milj. zł (bieżących).

Liczby te udowadniają, że uświadomienie polityczne i klasowe robotników przemysłu chemicznego stoi na poziomie ogromnie wysokim, co odbija się nader korzystnie na osiągnięciach ogólnych C. Z. P. Chem.

## Reakcja benzydynowa w zastosowaniu do badania katalizatorów. Swoiste działanie substancji ferromagnetycznych

Prof. A. Krause, Mgr K. Appelt i St. Kołkowski

Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Poznańskiego.

Tlenki metali ciężkich jako katalizatory kontaktowe lub przenośnikowe mają zastosowanie w przemyśle chemicznym do różnego rodzaju syntez tak związków nieorganicznych jak i organicznych.

Tak np. w metodzie kontaktowej przy produkcji kwasu siarkowego stosuje się w miejscie czerni platynowej  $V_2O_5$ .

Przy produkcji kwasu azotowego z amoniaku zamiast siatki platynowo-rodowej (10% Rh) stosuje się z dobrymi wynikami kontakt złożony z tlenków Fe, Bi i inne (w  $700^\circ C$ ).

W metodzie Habera i Boscha jako katalizatory użyte są tlenki Fe, Os i U, względnie żelazocjanek glinu, który w procesie syntezy amoniaku rozkłada się na tlenki  $Al_2O_3 + Fe_2O_3$  (metoda Mont-Cenis).

Przy produkcji benzyny syntetycznej stosuje się tlenki Mo, W, Cr, U. Przemiana acetyleny w ciekłe węglowodory zachodzi wobec tlenków Fe, Cu i Ni.

Otrzymywanie węglowodorów wysokocząsteczkowych z  $CO + H_2$  (Fischer i Tropsch) odbywa się wobec zespołu metali  $Fe:Cu = 4:1$ , lub  $Co:Cu:Th = 9:1:2$  albo  $Ni:Cu:Mn = 9:1:2$  wobec pewnych tlenków metali jako aktywatorów.

W syntezie metanolu stosowane są jako katalizatory tlenki: ZnO i  $Cr_2O_3$  przy zachowaniu odpowiedniej temperatury i ciśnienia ( $400^\circ C$  i 250 atm). Synteza produktów organicznych z CO i  $H_2$  przebiega w różny sposób, zależnie od temperatury i ciśnienia oraz zastosowania róż-

nych metali, względnie tlenków metali jako katalizatorów. I tak np. uwodornienie węgla zachodzi wobec Cu i metali VI grupy, odtlenienie CO zachodzi wobec Ag, Cu i aktynowców.

Oczywistym jest, że działanie katalityczne tlenków metali zmienia się w trakcie przebiegu procesów syntezy i po pewnym czasie aktywność katalizatora może zmniejszać się do minimum. „Zużycie się“ katalizatora jest wynikiem zmian strukturalnych, spowodowanych najczęściej przez zablokowanie miejsc aktywnych na powierzchni samego katalizatora (zatrucie katalizatora), lub też zanikiem struktury rodnicowej związków tlenkowych.<sup>2)</sup> Wylania się stąd zagadnienie na skalę przemysłową, a mianowicie: czy jest metoda pozwalająca określić aktywność katalizatora w sposób prosty i szybki, a więc określająca jego wydajność produkcyjną czy to przed użyciem, czy też po zregenerowaniu. Wydaje się, że najprostszą metodą kontrolną jest zastosowanie reakcji benzydynowej.

Szereg prac<sup>3)</sup> wykonanych w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Uniw. Poznańskiego nad peroksydatywnym utlenieniem benzydyny wobec różnych katalizatorów nieorganicznych, wykazało niezwykle czułość reakcji benzydynowej przy badaniu aktywności katalitycznej wodorotlenków i tlenków metali. Metodyka badań polega na tym, że badaną substancję katalizującą (ca 1 g) rozciera się w moździerz agatowym z krystaliczną benzydyną w stosunku 1:1 dodając, gdy zachodzi potrzeba, kropla-

mi wodę destylowaną do konsystencji luźnej papki. Następnie przenosi się bagietką szklaną po jednej „kropki“ pasty na 16 sączków firmy Schleiches i Schüll Nr 589<sup>2</sup> z białą przepaską, umieszczonych na szkiełkach zegarkowych. W zamkniętych z doszlifowaną pipetką buteleczkach przygotowane są roztwory nadające reakcji kwaśne, obojętne lub zasadowe środowisko: 0,1 n CH<sub>3</sub>COOH; 0,01 n CH<sub>3</sub>COOH, 0,005 n CH<sub>3</sub>COOH; 0,001 n CH<sub>3</sub>COOH; H<sub>2</sub>O; 0,001 n NaOH; 0,01 n NaOH; 0,1 n NaOH. Nadto przygotowany jest roztwór 6%-owej wody utlenionej.

Samo badanie polega na tym, że 16 wymienionych sączków ustawia się w dwa szeregi, po 8 sztuk każdy, z nałożoną już „kropką“ pasty i pipetką dodaje się po jednej kropki odczynnika kolejno z każdego środowiska. Ponieważ jest osiem środowisk odpowiadających roztworom środowiskowym, więc tylko do pierwszego szeregu ośmiu sączków dodaje się po kropki z każdego środowiska i następnie po kropki 6%-owej wody utlenionej. Płyn, wsiąkając w bibulę rozchodzi się wilgotną plamą ku brzegom sączka. Nałożona „kropka“ pasty pozostaje w miejscu i przybiera charakterystyczne zabarwienie, które, w zależności od aktywności katalitycznej badanej substancji oraz środowiska, rozprze-

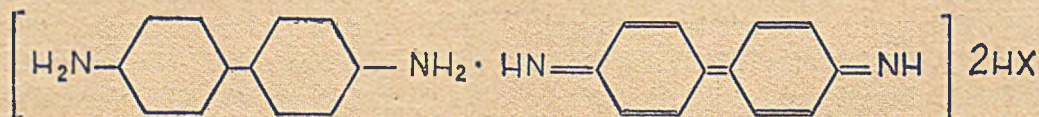
strzenia się w postaci otoczki przybierającej po pewnym czasie zabarwienie poprzez intensywny granat do niebieskiego, zielonego i żółto-brązowego w środowisku alkalicznym.

Z pozostałym szeregiem ośmiu sączków z nałożoną na nich „kropką“ pasty postępuje się odwrotnie, tzn. dodaje się wpieryw po kropki 6%-owej H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a następnie po kropki z każdego środowiska. Tego rodzaju postępowanie daje doskonale porównanie aktywności i szybkości reakcji. Niekiedy bowiem zdarza się, że w zależności od kolejnego dodawania kropki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lub kropki płynu środowiskowego reakcja benzydynowa może występować silniej lub słabiej.

Organiczna zasada benzydyna

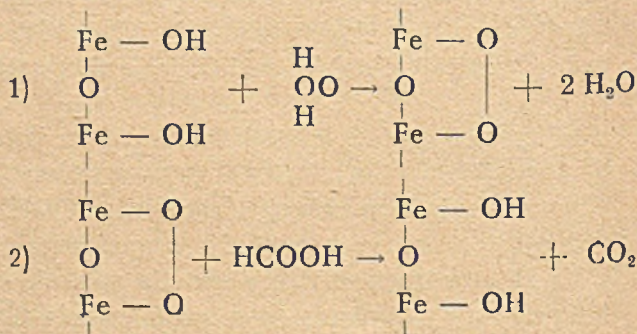


stosowana była w badaniach<sup>4)</sup> nad procesami autooksydacyjnymi. Przede wszystkim jednak znalazła zastosowanie jako substrat w badaniach nad aktywnością fermentu peroksydazy, przechodząc pod wpływem utlenienia w związek meri-chinoidowy o intensywnie niebieskim zabarwieniu, składający się z amino i iminozwiązku oraz dwóch cząsteczek jednozasadowego kwasu o wzorze:



Jeśli chodzi o substancje nieorganiczne, to po raz pierwszy zastosowano<sup>5)</sup> reakcję benzydynową do badania własności katalitycznych wód mineralnych. Szczawy żelaziste wykazują charakterystyczną czynność enzymatyczną w rozkładzie wody utlenionej i podobną do czynności peroksydazy. Ujawniono więc, że charakterystyczną dla niektórych enzymów organicznych, np. heminy krwi reakcję benzydynową dają również związki nieorganiczne. Zainteresowani tym zagadnieniem badacze<sup>5)-9)</sup> tłumaczyli chemizm tych procesów w różny sposób. Przypisywano tę właściwość jonom żelazawym, bądź przejściowo tworzącym się związkom kompleksowym. Według A. Krausego<sup>10)-11)</sup>, również związki żelaza trójwartościowego, a nawet związki niejonowe mogą wywołać reakcję peroksydatywną. Przykładem tego może być zwykły brunatny gel orto-wodorotlenku żelazowe-

go. Autor ten tłumaczy działanie katalityczne orto-wodorotlenku żelazowego jego budową wewnętrzną. Pod wpływem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> powstaje przejściowy nadtlenuk, który działa na substrat organiczny utleniająco, tzn. odwodarniająco. Przyczyną tego są aktywne grupy OH. Wtedy nadtlenuk żelazowy, którego obecność stwierdzono na drodze analitycznej, przechodzi z powrotem w wodorotlenek w myśl schematu:



Zamiast kwasu mrówkowego jako substrat organiczny można w powyższą reakcję podstawić np. benzydynam, indygoкармин, pyrogallol.

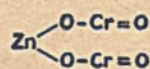
Na marginesie wymienionych uwag można wspomnieć o własnościach katalitycznych wód mineralnych i leczniczych. Otóż aktywność tych wód, mierzona m. in. za pomocą reakcji benzydynamowej, może być miarą użyteczności leczniczej. Jest rzeczą pewną, że tylko najświeższe wody mineralne dają reakcję benzydynamową. Z tego powodu konsumpcja wody zaczerpniętej wprost ze źródła jest najbardziej wskazana, gdyż taka woda ma własności najbardziej fermentopodobne.

Dalsze badania dotyczące teoretycznego wyjaśnienia procesów katalitycznych i peroksydatywnych, a opublikowane częściowo w kilku czasopismach chemicznych<sup>12)13)14)</sup>, w przypadku działania katalizatorów kontaktowych lub przenośnikowych, nasunęły przypuszczenie powstawania na powierzchni katalizatorów związków pośrednich — przejściowych i nietrwałych — lub rodników, które mogą zapoczątkować nieprzerwany łańcuch reakcji katalitycznych polegających na rezonansie elektro-nowym. Oczywiście jest, że działanie takiego katalizatora trwa tak długo, jak długo istnieje jego zdolność tworzenia rodników czyli pseudoatomów i istnieje możliwość regeneracji tych rodników w stale powtarzającym się rytmie wahadłowym. Wtedy występuje wzmożona aktywność peroksydatywna i zachodzi reakcja benzydynamowa w stopniu silniejszym lub słabszym w zależności od sprawności katalizatora.

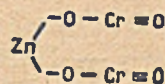
Badania nad strukturą związków tlenowych metali powstałych na drodze termicznej wykazały, że układ atomów w siatce przestrzennej nie od razu przybiera położenie trwałe, jak to jest w przypadku silnie wyprażonych tlenków metali w temperaturach na ogół powyżej 1000°C, lecz przechodzi różne stadia pośrednie o nietrwałej strukturze przestrzennej. Otóż należy przyjąć, że tlenki metali są wtedy dobrymi katalizatorami, jeżeli w sieci przestrzennej znajdują się pewne defekty lub zakłócenia<sup>15)</sup>.

Dla przykładu można by przytoczyć tworzenie się metanolu z CO i H<sub>2</sub> wobec chrominu cynku Zn(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (patrz Przegląd Chemiczny<sup>2)</sup>). W budowie krystalograficznej tego katalizatora istnieją pewne defekty spowodowane niecałkowicie jeszcze zakończoną reakcją między ZnO, a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, czego wynikiem byłoby

różne oddziaływanie niektórych atomów Zn, O i Cr na skutek różnych odległości. I tak katalitycznie nieczynny chromin cynku miałby fragment struktury:



gdy katalitycznie czynny miałby układ przejściowy, wyrażający się fragmentem struktury:



w którym rodnik —O—Cr=O odgrywa istotną rolę w uwodornieniu dwutlenku węgla.

Toteż słusznie wodorotlenki chromowe w różnych stadiach starzenia, jak też tlenki chromowe w zależności od ustalenia się definitywnej siatki przestrzennej, wykazują w różnym stopniu reakcję benzydynamową<sup>16)</sup>

Tlenki, które mają doskonale wykształconą siatkę krystaliczną nie wykazują reakcji benzydynamowej, a tlenki, które albo są rentgenograficznie jeszcze bezpostaciowe lub na debeyogramach występują słabe lub rozszerzone i ewtl. przesunięte linie, wykazują zwiększoną aktywność katalityczną.

Pewne tlenki metali posiadają własności ferromagnetyczne. Ich strukturę krystalograficzną należy uważać za metastabilną. Z tego powodu ich siatka przestrzenna posiada zapewne zakłócenia, przeto i one muszą odznaczać się wzmożoną aktywnością katalityczną. Tlenki ferromagnetyczne należy uważać jako fazy przejściowe, przekształcające się w wyższych temperaturach w trwałą innego rodzaju sieć przestrzenną, przy czym własności ferromagnetyczne zanikają. Z tego powodu sieci przestrzennej związków ferromagnetycznych nie można uważać za idealnie uporządkowaną, lecz obdarzoną pewnymi defektami lub zakłóceniami.

Pozytywna reakcja benzydynamowa sztucznego magnetytu nasunęła przypuszczenie, że zjawisko ferromagnetyczności łączy się z występowaniem reakcji benzydynamowej. Badania nad tym zagadnieniem<sup>17)</sup> dały bardzo ciekawe wyniki, tak z punktu widzenia teoretycznego, jak i praktycznego, gdyż potwierdzają niejako strukturę rodnikową katalizatorów.

Własności ferromagnetyczne poza metalicznym żelazem, niklem, kobaltem posiadają:

magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $\gamma$  — tlenek żelazowy ( $\gamma$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) o strukturze przejściowej powstający w temperaturze od  $240^\circ\text{C}$ — $417^\circ\text{C}$  i krystalizujący się w układzie regularnym. Również poli - orto - wodorotlenek żelazowy, ogrzewany w autoklawie w  $280^\circ\text{C}$  przez jedną godzinę, zanim przekształci się w stabilny  $\alpha$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , przechodzi przejściowo po części w ferromagnetyczny metastabilny  $\gamma$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Preparaty te użyto do niniejszych badań. W celu otrzymania wspomnianych związków ferromagnetycznych potrzebny był pomarańczowo - żółty rentgenokrystaliczny  $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  krystalizujący się w układzie rombowym. Preparat otrzymano przez utlenienie gelu  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  tlenem powietrza<sup>18</sup>).  $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  czyli  $\gamma$  — kwas żelazowy jest trwały do temperatury  $240^\circ\text{C}$ , ogrzany do  $100^\circ$  odwadnia się po części co uwidocznione zostaje zmianą barwy na nieco ciemniejszą. Odmiana ta nie jest ferromagnetyczna, nie daje reakcji benzydynowej. W temperaturze około  $240^\circ$  traci wodę konstytucyjną i przechodzi w  $\gamma$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>19</sup>), będący trwałym do  $417^\circ\text{C}$ . Występuje zabarwienie brunatne. Związek ten jest silnie ferromagnetyczny i daje reakcję benzydynową. Przy dalszym podwyższaniu temperatury pojawia się zabarwienie ceglaste ( $\alpha$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Romboedryczny  $\alpha$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powstaje z  $\gamma$  —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  powyżej  $418^\circ\text{C}$ , nie wykazuje już ferromagnetyczności ani reakcji benzydynowej, nawet po ogrzaniu do  $800^\circ\text{C}$ , jest tylko paramagnetyczny (patrz tab. I). Sko-

Tabela I  
 $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  otrzymany z  $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Temper. ogrzew.	Ferro-magn.	Barwa preparatu	Reakcja benzydynowa										
			$\text{CH}_3\text{COOH}$				$\text{NaOH}$						
			1 n	0,1 n	0,01 n	0,001 n	0,001 n	0,01 n	0,1 n	—			
100°	—	pomarańcz.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200°	—	jasno-brunat.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240—270°	+	brązowa	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
300°	+	"	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
400—417°	+	"	+	+	+	+	+	+	+	—	—	—	—
450°	—	ceglasta	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500°	—	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600°	—	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
700°	—	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
800°	—	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ro  $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  wytrąca się wraz z  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , jak podaje literatura<sup>20</sup>), tak aby  $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  do  $\text{PbO}$  był w stosunku atomowym jak 11,9:1,

wtedy w miarę ogrzewania preparatu pojawiają się własności ferromagnetyczne i występuje reakcja benzydynowa. (tab. II). Skoro w tym sa-

Tabela II  
 $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  +  $\text{PbO}$  w stosunku 11,9:1

Temper. ogrzew.	Ferro-magn.	Barwa preparatu	$\text{CH}_3\text{COOH}$				$\text{NaOH}$				
			1 n	0,1 n	0,01 n	0,001 n	0,001 n	0,01 n	0,1 n	—	
			200°	—	ciemno pomarańcz.	—	—	—	—	—	—
260°	+?	brązowa	+	+	+	+	+	+	—	—	—
300°	+	"	+	+	+	+	+	+	—	—	—
400°	+	"	+	+	+	+	+	+	—	—	—
500°	—	ceglasta	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600°	—	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—
700°	—	"	—	—	—	—	—	—	—	—	—

mym preparacie stosunek  $\text{PbO}$  do  $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  będzie jak 1:1,11, wtedy utworzy się żelazin ołowiawy, który suszony w temperaturze pokojowej daje intensywną reakcję benzydynową, mimo że nie jest ferromagnetyczny. Stan ten występuje w granicach temperatur od  $30^\circ$  —  $700^\circ\text{C}$ . Ten pozorny anachronizm znajduje swoje wyjaśnienie w katalizatorach wieloskładnikowych, które niekoniecznie muszą być ferromagnetyczne. Wodorotlenek ołowiawy jest tutaj doskonałym aktywatorem wodorotlenku żelazowego, tworząc z nim nietrwałą fazę przejściową żelazinu ołowiawego. Żelazin ołowiawy ogrzany od  $700^\circ$ — $880^\circ\text{C}$  nie jest ferromagnetyczny i nie daje reakcji benzydynowej. Jest to dowód zanikania w tych temperaturach faz przejściowych, a więc struktury rodnikowej. Skoro jednak ten sam preparat będzie się ogrzewać przez kilka godzin w temperaturze  $880^\circ\text{C}$ , wtedy występuje zmiana barwy z brązowej do popielato - szarej, zachodzi reakcja benzydynowa i ferromagnetyczność. Własności te zanikają w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  (tab. III). Ostatni produkt jest wynikiem przekształcenia się żelazinu ołowiawego w inną odmianę krystalograficzną, w związku z czym pojawiła się po raz drugi faza przejściowa dająca reakcję benzydynową.

Najintensywniejszą reakcję benzydynową daje czarny żelazin żelazawy  $\text{Fe}(\text{FeO}_2)_2$  (sztuczny magnetyt), który jest zarazem silnie ferromagnetyczny. Powstał on z  $\gamma$  —  $\text{FeOOH}$  +  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ <sup>21</sup>). W trakcie ogrzewania w wyższych temperaturach ( $> 500^\circ\text{C}$ ) zachodzi zmiana barwy, zanik ferromagnetyczności i reakcji benzydynowej (tab. IV). Żelazin żelazawy otrzy-



Tabela III  
Żelaziny ołowiały

Temper. ogrzew.	Ferro-magn.	Barwa	CH <sub>3</sub> COOH				NaOH			
			1 n	0,1 n	0,01 n	0,001 n	0,001 n	0,01 n	0,1 n	
—	—	ciemno pomarańczowa	+	+	+	+	+	—	—	
220°	—	brązowa	+	+	+	+	—	—	—	
260°	—	„	+	+	+	+	—	—	—	
300°	—	„	+	+	+	—	—	—	—	
400°	—	„	+	—	—	—	—	—	—	
500°	—	„	+	—	—	—	—	—	—	
600°	—	„	+	—	—	—	—	—	—	
700°	—	„	+	—	—	—	—	—	—	
800°	—	„	+	—	—	—	—	—	—	
880°	— ślady + wyraź.	„	—	—	—	—	—	—	—	
880°	+	popielata szara	+	+	+	+	—	—	—	
920°	+	szara	+	+	—	—	—	—	—	
1000°	+	szara metaliczna	—	—	—	—	—	—	—	

Tabela IV  
Żelaziny żelazawy czarne

Temper. ogrzew.	Ferro-magn.	Barwa	CH <sub>3</sub> COOH				NaOH			
			1 n	0,1 n	0,01 n	0,001 n	0,001 n	0,01 n	0,1 n	
100°	+	czarna	+	+	+	+	+	—	—	
120°	+	„	+	+	+	+	+	—?	—	
140°	+	szara	+	+	+	+	+	—	—	
140°	+	szara jaśn.	+	+	+	+	—	—	—	
160°	+	popielata	+	+	+	—	—	—	—	
180°	+	brązowa	+	+	+	—	—	—	—	
200°	+	j. brązowa	+	+	+	—	—	—	—	
300°	+	ciemn. cegl.	+	+	+	—	—	—	—	
400°	+	„	+	—	—	—	—	—	—	
500°	+	„	+	—	—	—	—	—	—	
600°	+	cegl.	+	—	—	—	—	—	—	
700°	—	„	—	—	—	—	—	—	—	
850°	—	„	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	j. ceglata czerwona	—	—	—	—	—	—	—	

many z węglanu żelazawego przez ogrzewanie tegoż gelu we wrzącym roztworze wykazuje znacznie słabszą reakcję benzydynamową i ferromagnetyczność.

Z powyższych przykładów wynika, że własności ferromagnetyczne związków tlenowych idą w parze z ich reakcją benzydynamową. Nie należy jednak stąd wnioskować, jakoby reakcja benzydynamowa była tylko przywilejem związków ferromagnetycznych. Reakcję benzydynamową dają również rentgenobezpostaciowe wodorotlenki żelazowe, które również należy uważać za fazy przejściowe. Brunatny gel orto-wodorotlenku żelazowego zachowuje się pozytywnie w

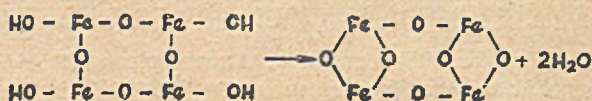
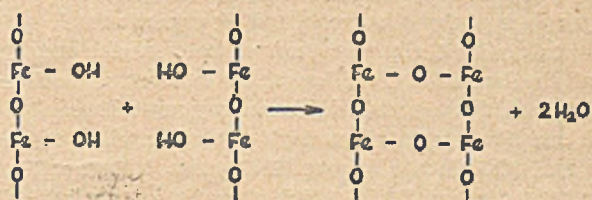
reakcji benzydynamowej. Podobnie zachowuje się poli-ortowodorotlenek żelazowy, otrzymany na skutek starzenia się orto-wodorotlenku w 20°C. Poli-orto-wodorotlenek otrzymany we wrzącym 1 n NaOH, jakkolwiek również rentgenograficznie bezpostaciowy, jest bardzo słabo ferromagnetyczny i daje słabą reakcję benzydynamową. Gdy ogrzewać preparat ten w środowisku wodnym w autoklawie w temp. 150°

Tabela V  
Poli-orto-wodorotlenek żelazowy

Próba	Temper. ogrzew.	Czas ogrzew. w autoklawie	Ferro-magn.	Barwa próby	CH <sub>3</sub> COOH			
					1 n	0,1 n	0,01 n	0,001 n
1	—	—	—	brunatn	+	+	+	+
2	150°	1 godz.	+	popom.	+	+	+	—
		2 godz.	—	ciemno pomar.	+	+	—	—
3	280°	1 godz.	+	popom.	+	+	+	—
		2 godz.	—	ciemno pomar.	+	—	—	—
2 i 3	380°	2 godz. w piecyku elektr.	—	ceglasta	—	—	—	—

przez jedną godzinę, pojawia się słabe widmo rentgenowskie  $\gamma$  — tlenku żelazowego ( $\gamma$  — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Produkt ten daje reakcję benzydynamową. Przy dłuższym ogrzewaniu w autoklawie pojawia się widmo  $\alpha$  — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i reakcja benzydynamowa zanika. Zachodzi tutaj przemiana  $\gamma$  — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w paramagnetyczny  $\alpha$  — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reasumując powyższe wyniki podane w tabelach, można stwierdzić ścisłą zależność ferromagnetycznych związków żelaza z ich aktywnością peroksydatywną. Zależność tę można wyjaśnić budową strukturalną kwasu żelazawego ( $\gamma$  FeOOH) poddanego odwodnieniu przez kondensację międzycząsteczkową lub wewnątrzcząsteczkową. W pierwszym wypadku otrzymuje się heksagonalno-romboedryczny  $\alpha$  — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w drugim regularny  $\gamma$  — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Oba przypadki można przedstawić za pomocą następujących wzorów fragmentarycznych:



Wiązanie dwu - żelazo - dwu - tlenowe uważa się za charakterystyczne dla związków ferromagnetycznych. Powstające w tych układach wirujące „dwójki tlenowe“ uważać należy za metastabilne, które w środowisku wody utlenionej tworzą przypuszczalnie przejściowy nad-tlenek o odpowiednim potencjale tlenowym, zdolnym do utlenienia substratu (np. benzydyny). Zanik „dwójek“ tlenowych przez redukcję tlenków żelazowych powoduje osłabienie ferromagnetyczności<sup>23</sup>). Utlenianie żelazinu żelazowego powiększa możliwości tworzenia się większej ilości „dwójek“ tlenowych, przy czym zwiększa się ferromagnetyczność<sup>24</sup>). Tego rodzaju „chwijne“ struktury zanikają w zbyt wysokich temperaturach na skutek tworzenia się nowej i trwałej sieci przestrzennej  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Omówione zagadnienie oparte na badaniach eksperymentalnych może być wykorzystane w przemysłowych laboratoriach badawczych dla poszczególnych katalizatorów mających zastosowanie produkcyjne. Niewątpliwie poważnym zagadnieniem jest określenie granicy temperatur, dla których działanie katalizatorów najsilniej się uwydatnia. I w tym wypadku zastosowanie reakcji benzydynowej może dać nieocenione usługi.

W pracy tej korzystaliśmy z aparatury naukowej zakupionej przez Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk z funduszków Ministerstwa Oświaty, za co składamy serdeczne podziękowanie.

#### Summary

The catalytic properties of metallic oxides, especially of those displaying ferromagnetism, should be explained by their metastable crystallographic structure. Ferromagnetic oxides are locked upon as transitory phases with a possible radical structure, which at higher temperatures undergoes transformation into a stable and different space lattice while ferromagnetic properties disappear. In such a transitory stage of metallic oxides an increased peroxidative activity is observed. Investigations were made on the catalytic oxidation of benzidine by means of hydrogen peroxide in the presence of ferromagnetic and dimagnetic ferric oxides as catalysts. A close dependence between the occurrence of the benzidine reaction and the ferromagnetism of ferric oxides was stated. Thus x-ray crystalline  $\gamma \text{FeOOH}$  is not ferromagnetic and gives no benzidine reaction. Dry  $\text{FeOOH}$  heated above  $240^\circ\text{C}$  passes into strongly ferromagnetic  $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$  which gives an intense benzidine reaction. At temperatures above  $417^\circ\text{C}$   $\gamma \text{Fe}_2\text{O}_3$  undergoes transformation into paramagnetic  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$  which gives no benzidine reaction. A very strong benzidine reaction is given by ferrous ferrite (artificial magnetic), but if the temperature increases above  $500^\circ\text{C}$ , both

ferromagnetic and peroxidative properties disappear. Plumbous ferrite which exists in some different crystallographic structures behaves in a similar manner. Although it is not ferromagnetic, plumbous ferrite gives the benzidine reaction from  $200 - 600^\circ\text{C}$  as an amorphous transitory phase; between  $600 - 800^\circ\text{C}$  the benzidine reaction disappears, above  $800^\circ$  the colour is changing from brownish to grayish, ferromagnetism reappears, and in connection with ferromagnetism reappears the benzidine reaction, at  $1000^\circ\text{C}$  both properties disappear. Amorphous phases, as ortho and polioortho ferric hydroxide give also the benzidine reaction.

It is evident from the above results that ferromagnetic iron — compounds give a positive benzidine reaction. In industrial production the benzidine reaction may be of use to investigate the catalytic activity of the metallic oxides.

#### Literatura

- 1) Por. poprzedni kom. A. Krause, Fermenty naturalne i fermenty nieorganiczne, Wszechświat (w druku).
- 2) A. Krause, Przegląd Chem. VI Nr. 5 — 6, str. 129 (1948).
- 3) A. Świda T. J., T. Bajer, St. Kotkowski, K. Appelt — prace dyplomowe 1938 — 1946.
- 4) F. Feigl, Chem. Ztg. 44 (1920). 689.
- 5) R. Glénard, Naturw. 13 (1925). 750.
- 6) O. Baudisch i L. A. Welo, Naturw. 13 (1925), 750; 14 (1926), 1005.
- 7) L. Fresenius, Lederer i Eichler, Z. anorg. allg. Chem. 160 (1927), 273.
- 8) A. Simon i K. Kötschau Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 101; 168 (1928), 129.
- 9) H. Wieland i W. Francke, Ann. 457 (1927), 1.
- 10) A. Krause i J. Jankowski, Ber. 70 (1937). 1744.
- 11) A. Krause i M. Gawrychowa—Ber. 70 (1937), 439.
- 12) A. Krause, Katalizatory redukcyjno - oksydacyjne, Przegląd Chemiczny Nr. 5 — 6, str. 129 (1948).
- 13) A. Krause, Teoria katalitycznego rozkładu wody utlenionej, Poznańskie Towarzystwo Przyjaciół Nauk, Seria A Tom V, zeszyt 3, str. 163 (1948).
- 14) A. Krause, Katalaza i peroksydaza jako fermenty tego samego typu, Polska Akademia Umiejętności, Tom 10 Seria I, Nr. 7 (1949).
- 15) I. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Lipsk (1938).
- 16) St. Kotkowski, O układzie ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ) — rozprawa doktorska, Poznań (1949).
- 17) A. Krause i St. Gawrych, Z. anorg. all. Chem. 238 (1938), 406.
- 18) A. Krause, Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928), 145.
- 19) F. Haber, Naturw. 13 (1925), 1007.
- 20) A. Krause, Z. Ernst i T. Grześkowiak, Z. anorg. allg. Chem. 234 (1937), 51.
- 21) A. Krause i J. Tułeczki, Z. anorg. allg. Chem. 195 (1931), 228.
- 22) St. Gawrych, Roczniki Chemii 18 (1938), 272.
- 23) S. Hilpert: J. Beyer, Ber. 44 (1911). 1608.
- 24) A. Krause, Ztschr. phys. Chem. (B) 26 (1934), 58; por. też E. F. Herroun i E. Wilson, Proc. phys. Soc. London 41 (1928), 100. A. Girard i G. Chaudron, Compt. rend. 200 (1935), 127.

## Przyczynek do badania własności fizyko-chemicznych sadz aktywnych\*)

Dr Inż. B. Roga i Inż. J. Szuba

Dotychczasowe metody badania aktywności sadzy w stosunku do kauczuku, opierały się przede wszystkim na przeprowadzeniu całego szeregu prób wytrzymałościowych mieszanek sadzy z kauczukiem.

Badania te wymagały dłuższego okresu czasu, jak również i kosztownych urządzeń i aparatów pochodzenia zagranicznego. Z tego powodu były one niedostępne w większości wypadków dla szybkiej kontroli ruchu zakładów produkujących sadze aktywne.

W przemyśle gumowym, wśród wielu wypełniaczy aktywnych jedno z pierwszych miejsc zajmuje sadza gazowa z uwagi na to, że wywiera ona duży wpływ na cały szereg zasadniczych własności gumy, których nie można uzyskać, stosując inne wypełniacze aktywne, jak np. węglan magnezu, tlenek cynku, kaolin koloidalny, ziemia krzemkowa, litopon, pięciosiarczek antymonu, koloidalny siarczan baru i inne. Na temat wpływu wypełniaczy na własności mieszanek gumowych wykonano wiele prac, z których najwięcej charakterystyczne były badania następujących autorów: W. B. Wiegand<sup>1)</sup>, North<sup>2)</sup>, Greider<sup>3)</sup>, Williams<sup>4)</sup>, Vogt i Evans<sup>5)</sup>, Anderson i Ames<sup>6)</sup>, Endes<sup>7)</sup>, Thies<sup>8)</sup>, Twiss i Murphy<sup>9)</sup>, Martin i Dary<sup>10)</sup> i Kroeger<sup>11)</sup>.

Badania te wykazały, że najwięcej aktywnym wypełniaczem dla gumy jest sadza.

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie niektórych zależności między własnościami fizyko-chemicznymi sadzy, a jej aktywnością w odniesieniu do kauczuku, oraz ewentualne opracowanie metody, która umożliwiłaby szybką ocenę przydatności sadzy dla przemysłu gumowego.

Pod mianem aktywności sadzy rozumiemy zespół własności fizycznych i chemicznych sadzy, zwiększających wytrzymałość wulkanizatu na cały szereg takich parametrów jak wydłużenie przy zerwaniu, wytrzymałość, twardość, ścieralność, starzenie się itp.

Należy zaznaczyć, że sadze nieaktywne dają gumy miękkie o małej wytrzymałości wulkanizatu. Sama zaś mieszanka gumowa bez dodat-

ku sadzy nie może być użyta do produkcji przeważającej części wyrobów kauczukowych, posiada bowiem zbyt małą odporność na czynniki zewnętrzne i małą wytrzymałość mechaniczną. Natomiast w wypadku zastosowania wypełniaczy aktywnych otrzymujemy produkt, który odpowiada wymaganiom wytrzymałościowym.

Sadza dodana do kauczuku, czy to pochodzenia naturalnego czy syntetycznego, nie wchodzi z nim w związek chemiczny, nie tworzy połączeń, zachowuje się zupełnie obojętnie, mimo to jednak tworzy ona właściwą strukturę gumy — działanie jej jest czysto fizyczne. Mechanizm działania sadzy aktywnej w mieszanice gumowej można wytłumaczyć w ten sposób, że w najidealniejszym wypadku sadza rozproszona w kauczuku powinna otoczyć każdą cząsteczkę kauczuku jednomolekularną warstwą i wypełnić przestrzenie międzycząsteczkowe.<sup>12)</sup>

W tych warunkach guma posiada największą wytrzymałość na działanie mechaniczne i odporność na starzenie się. Im mniejsze przeto będą cząsteczki sadzy<sup>13)</sup>, a większa zdolność dokładnego rozpraszania w kauczuku, tym lepsze własności będzie posiadała guma, tym bardziej sadza będzie aktywną. Jest rzeczą zrozumiałą, że zależnie od gatunku sadzy wielkości cząsteczek są różne i wahają się w granicach od 0,025 mikrona do 2,22 mikrona<sup>14)</sup>.

Wielkość cząsteczek decyduje o rozwinięciu powierzchni czynnej. I tak na 1 cm<sup>3</sup> sadzy aktywnej przypada około 200 m<sup>2</sup> powierzchni.

Przy idealnym wymieszaniu sadzy z kauczukiem powinien ten ostatni rozwinąć taką samą powierzchnię co sadza. Przy rozrywaniu musi być wykonana praca pokonywująca siły powierzchniowe między sadzą a kauczukiem. Ogólnie układ kauczuk-sadza należy rozpatrywać jako dwufazowy. Wytłumaczenia działania sadzy szukać należy w zjawiskach zachodzących na granicy obu faz.<sup>15)</sup>

Mówiąc o aktywności sadzy i zależności tejże od wielkości cząsteczek, należy zaznaczyć, że wszystkie aktywne wypełniacze, a więc i sadza, aby mogły być dokładnie rozproszone w kauczuku muszą być dobrze zwilżane przez tenże<sup>16)</sup>. Natomiast, jeżeli zwilżanie nie zachodzi, to przy rozciąganiu guma łatwo oddziela

\*) Centralne Laboratorium Zjednoczonych Zakładów Koksochemicznych.

się od cząsteczek sadzy i dookoła każdej cząsteczki powstaje próżnia. Oczywiście tego rodzaju mieszanka gumowa nie może posiadać znacznej wytrzymałości. Teoretycznie pogląd taki wypowiedział Schippel<sup>17)</sup>, a sprawdził Green<sup>18)</sup>.

Sadza amerykańska Super-Spectra o wielkości cząsteczki 0,025 mikrona jest o wiele mniej aktywna niż np. Micronex, której ziarno ma 0,06 mikrona z uwagi na to, że jest ona gorzej zwilżaną przez kauczuk<sup>19)</sup>. Powyższy wypadek jest jednak jednym z nielicznych.

Wychodząc przeto z założenia, że z aktywnością sadzy jest przede wszystkim ściśle związana wielkość jej cząsteczek, to znaczy (przy zastrzeżeniu, że sadza jest dobrze zwilżana przez kauczuk), że im mniejsze będą cząsteczki sadzy, tym sadza będzie aktywniejszą, a ponieważ z wielkością cząsteczek wiąże się fakt rozwinęcia możliwie dużych powierzchni, co znajduje swój odpowiednik w adsorpcji, można przypuścić istnienie zależności między zdolnością adsorpcyjną sadzy, a jej aktywnością.

Na ten temat wykonano szereg prac, i tak na przykład Spear i Moore<sup>20)</sup> próbowali adsorbować zieleń malachitową, błękit Victoria i sześciometylenoczeroaminę z roztworów wodnych. Breaver i Keller<sup>21)</sup> adsorbują jod z roztworów jodku potasu. Goodwin i Park<sup>22)</sup> adsorbują jod z roztworu czterochlorku węgla oraz błękit nietylenowy z roztworu wodnego.

Carson i Sebrell<sup>23)</sup> przeprowadzają adsorpcje jodu, kwasu benzoowego oraz przyspieszaczy Mercapto i dwufenyloguanidyny (DPG).

Prace te jednak nie są kompletne i nie rzucają jasnego światła na szczególnie charakterystyczne cechy badanych sadz. Dopiero praca T. Patryna<sup>24)</sup> pozwala stwierdzić zależność między zdolnością adsorpcyjną par czterochlorku węgla, a aktywnością sadzy w odniesieniu do kauczuku.

Wyżej wymieniona praca była punktem wyjścia naszych badań w poszukiwaniu zależności między własnościami fizyko-chemicznymi, a aktywnością sadzy.

W tym celu zbadano cały szereg sadz nieaktywnych i aktywnych, oznaczając:

1. maksymalną zdolność adsorpcyjną par  $\text{CCl}_4$  (met. Patryna),
2. ciepło zwilżania,
3. punkt zapłnienia,
4. reakcyjność

oraz przeprowadzono próby fizyczne mieszanek niektórych badanych sadz z kauczukiem, oznaczając wydłużenie przy zerwaniu, twardość oraz wytrzymałość.

Do prób użyto następujące typy sadz aktywnych i nieaktywnych:

Durex — sadza lampowa produkcji niem.,  
 KO 1 — " " " "  
 KLV — sadza termiczna produkcji niem.,  
 P33 — sadza termiczna produkcji ameryk.,  
 Carbona — sadza lampowa obecnej produkcji krajowej.

Wyżej wymienione gatunki sadz należą do sadz nieaktywnych.

Oraz sadze krajowe aktywne:

Tg 57 — sadza gazowa f. Tarnowskie Góry (grudzień 1947), produkt handlowy,  
 Tg 73 — sadza gazowa f. T. Góry pobrana bezpośrednio z chłodnic,  
 Tg 75 — sadza gazowa f. T. Góry pobrana z filtrów gazów spalinowych,  
 CK<sub>4</sub> — sadza gazowa pozostałość z produkcji Degussa,  
 TA1 — sadza gazowa f. T. Góry (kwiecień 1948), produkt handlowy,  
 TA<sub>3/1</sub> — sadza gazowa f. Tarnowskie Góry z filtrów,  
 TA<sub>3/II</sub> — sadza gazowa f. Tarnowskie Góry z filtrów,  
 TA<sub>3/III</sub> — sadza gazowa f. Tarnowskie Góry z filtrów,  
 ŁgN 1 — sadza gazowa f. Łagiewniki, produkt handlowy.

#### Oznaczanie adsorpcji par $\text{CCl}_4$

Oznaczanie maksymalnych zdolności adsorpcyjnych sadzy wg metody Patryna polegało na przepuszczaniu suchego powietrza nasyconego parą czterochlorku węgla \*) przez warstwę znanej ilości sadzy, aż do stałej wagi.

Jako stałe niezmiennicze doświadczenia przyjęto:

1. ściśle określona co do wysokości i szerokości (100 × 15 mm) warstwa sadzy, która

\*) Ważnym warunkiem osiągnięcia pozytywnych wyników oznaczania zdolności adsorpcyjnej sadz, jest odpowiednie dobranie takiej cieczy, która dawałaby wyraźne przyrosty na wadze badanej sadzy, nawet przy niewielkich ilościach zaadsorbowanych par. Ciecz ta winna przeto posiadać odpowiednio dużą prężność par, oraz duży ciężar cząsteczkowy. Po szeregu prób z dwusiarczkiem węgla, czterochlorkiem węgla oraz benzenem, wybór padł na  $\text{CCl}_4$ .

uprzednio była ekstrahowana acetonem tak długo, aż odciek był zupełnie bezbarwny. Sadtę następnie suszono przez 3 godz. w 120°C i proszkowano,

2. temperatura nasycania się powietrza czterochlorkiem węgla 15°C z dokładnością  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ,

3. temperatura adsorpcji 20°C z dokładnością  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  (temperaturę nasycania się parami  $\text{CCl}_4$  specjalnie dobrano niższą o 5°C od temperatury adsorpcji, by w ten sposób zapobiec wykraplaniu się par).

4. ważenie na wadze analitycznej z dokładnością do 0,0001 g.

Zestaw urządzenia był następujący: pompa

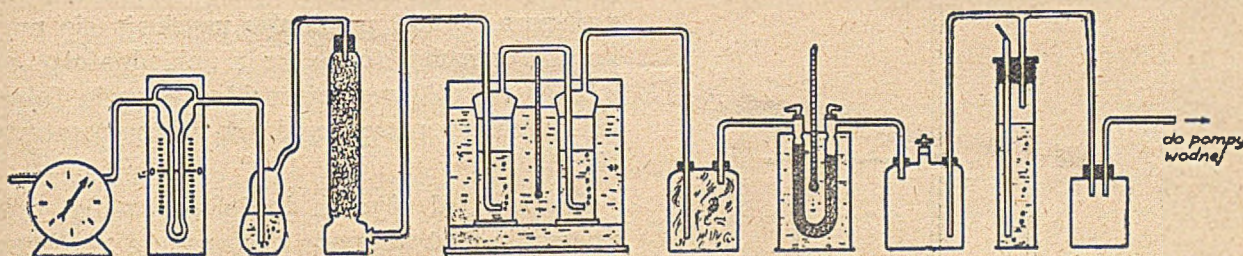
zdolność adsorpcyjna par  $\text{CCl}_4$  danej sadzy, tym większa jest jej aktywność w odniesieniu do kauczuku.

Metoda ta jednak wymagała zbyt jeszcze dużego okresu czasu (4—5 godz.), oraz trudno było przy jej pomocy prowadzić badania seriami, to jest po kilka oznaczeń równocześnie.

Stało się to podstawą do rozpoczęcia prób nad oznaczaniem ciepła zwilżania sadz.

### Oznaczanie ciepła zwilżania

Jest ogólnie wiadomym, że adsorpcja przebiega z wydzieleniem pewnych ilości ciepła<sup>25)</sup> (ciepła adsorpcji), oraz, że ilość wydzielonego cie-



Urządzenie do oznaczania  $A_{\text{max}}$  czterochlorku węgla

wodna zasysała z otoczenia powietrze, którego ilość mierzył zegar wodny, a prędkość, ustawiony poza zegarem wycechowany fleometr. Powietrze po wysuszeniu w płuczce ze stężonym kwasem siarkowym i w wieżycze z chlorkiem wapnia przechodziło do płuczek z  $\text{CCl}_4$  ustawionych szeregowo, w których przepływając przez płytki z porowatego szkła nasycalo się parami czterochlorku węgla. Ustawienie płuczek szeregowo miało na celu uzyskanie pełnego nasycenia odpowiadającego temperaturze  $+ 15^\circ\text{C}$ , którą utrzymywano przy pomocy termostatu. Powietrze nasycone parami  $\text{CCl}_4$  przechodziło przez flaszkę Wouffa wypełnioną watą szklaną, celem usunięcia ewentualnie porwanej mgły, następnie przez U-rurkę, której jedna część była wypełniona sadzą, druga zaś watą szklaną, uniemożliwiającą porywanie pyłu sadzy. U-rurka była umieszczona w termostacie o temperaturze 20°C. Powietrze po wyjściu z U-rurki przechodziło do manostatu, następnie przez regulator precyzyjnie regulujący przepływ i prędkość powietrza do flaszki bezpieczeństwa (schemat).

Badaniom poddano wszystkie uprzednio wymienione próbki sadzy, a otrzymane wyniki potwierdziły rezultaty pracy Patryna (patrz zestawienie wyników). To znaczy, że im większa jest

plą przez jednostkę wagową sorbentu jest miarą wielkości jego aktywnej powierzchni, a więc jest proporcjonalną do ilości substancji sorbowanej przez dany sorbent<sup>26)</sup>.

Da się to wyrazić wzorem:

$$A_{\text{max}} = K \cdot Q$$

gdzie  $A_{\text{max}}$ : — adsorpcja maksymalna w % wag.,

$Q$  — ciepło zwilżania,

$K$  — stała charakterystyczna dla danego układu.

Z kolei zaś ciepło adsorpcji przy odpowiedniej prężności nasycenia pary danej substancji sorbowanej jest równe ciepłu zwilżania, to znaczy tej ilości ciepła, która wydziela się przy zetknięciu sorbentu z ciekłą substancją sorbowaną<sup>27)</sup>.

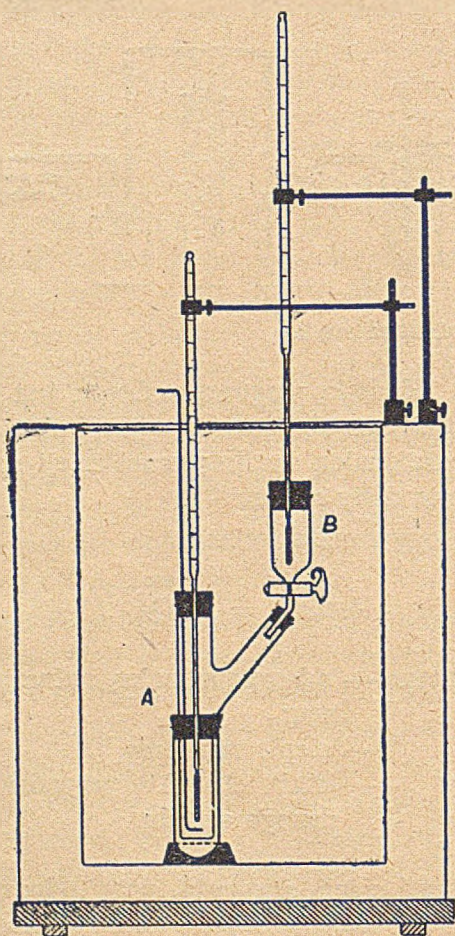
Należy również nadmienić, że ciepło zwilżania jest proporcjonalne do aktywnej powierzchni sorbentu<sup>28)</sup> i <sup>29)</sup>, oraz odwrotnie proporcjonalne do zawartości wody w sorbencie<sup>30)</sup>.

Na podstawie powyższych rozważań wynika, że skoro adsorpcja jest proporcjonalna do ciepła zwilżania, to z kolei ciepło zwilżania winno być proporcjonalne do aktywności sadzy.

Stało się to podstawą rozpoczęcia prób nad oznaczeniem ciepła zwilżania badanych próbek sadz.

Fachowa literatura podaje bardzo precyzyjne kalorymetry<sup>31)</sup>, <sup>32)</sup> i <sup>33)</sup>, do pomiaru ciepła zwilżania. Są one jednak i skomplikowane i trudne do uzyskania. Należało przeto w miarę posiadanych możliwości opracować takie urządzenie, któreby odpowiadało naszym wymaganiom.

Po całym szeregu prób opracowano następujące urządzenie do pomiaru ciepła zwilżania dla układu sadza - czterochlorek węgla (temp. wrz. 75—78°C):



Aparat do oznaczania ciepła zwilżania sadzy

Urządzenie to składało się z zaopatrzonego w mieszadło naczynka głównego A, w którym umieszczono badaną sadzę i mierzono ciepło zwilżania przy pomocy specjalnego termometru (skala z dokładnością do 0,001°C).

Czterochlorek węgla doprowadzano do naczynka głównego z naczynka B zaopatrzonego również w identyczny termometr (oba termometry w temperaturze 20°C wykazywały tę samą temperaturę z dokładnością do 0,001°C).

Naczynko A przy pomocy korków było umieszczone w probówce celem zmniejszenia promieniowania ciepła na zewnątrz. Całość zaś zainstalowano jeszcze w odpowiednim naczyniu ochronnym.

Pomiar polegał na tym, że po zmontowaniu całości należało odczekać, aż temperatura sadzy i czterochloru węgla, ogólnie całego układu, zostanie wyrównana (około 30 minut), wówczas dopiero można było mieć gwarancję, że po wprowadzeniu  $\text{CCl}_4$  do sadzy, wzrost temperatury w naczynku A da nam dokładny przyrost temperatury  $\Delta t$ , a więc efekt wydzielającego się ciepła zwilżania (wyniki patrz zestawienie).

Na podstawie licznych prób uzgodniono, że najlepsze wyniki pomiarów uzyskuje się przy ilości 6 g sadzy (odważka z dokładnością do 0,01 g) oraz 20 cm<sup>3</sup> czterochloru węgla (pipeta). Pomiar przeprowadzano w temperaturze około 20°C.

Sadza przed użyciem do doświadczenia była uprzednio ekstrahowana acetonem, a następnie suszona przez 3 godz. w 120°C, podobnie jak przy metodzie Patryna. (Z uwagi na zmienną zawartość śladów olei w sadzy, najwyżej wg norm 0,7%, ekstrakcja acetonem jest konieczna, ze względu na otrzymanie wyników porównawczych i ścisłych).

Posiadając wyniki przyrostu temperatury  $\Delta t$  przystąpiono do obliczenia ciepła zwilżania poszczególnych próbek sadzy. Niezbędną do tego wartość cieplną układu, w którym przeprowadzono pomiar, z uwagi na brak odpowiednich urządzeń, obliczono przy pomocy ogólnie znanego wzoru:

$$R = \Sigma m \cdot c$$

Gdzie  $m$  — masa ciała w gramach,  
 $c$  — ciepło właściwe.

Po podstawieniu poszczególnych wartości  $R = 106,1 \cdot 0,18^{34)} + 18 \cdot 0,09^{35)} + 4^{36)} = 24,72 \text{ cal.}$

otrzymano wartość cieplną dla naszego układu:

$$R = 24,72 \text{ cal.}$$

Z kolei obliczono ciepło zwilżania przypadające na 1 g sadzy według znanego wzoru kalorymetrycznego:

$$Q = (m_1 \cdot c_1 + m_2 \cdot c_2 + R) \Delta t$$

gdzie  $m_1$  — masa  $\text{CCl}_4 = d_{20} \cdot 20 \text{ cm}^3 = 1,594^{37)} \cdot 20 = 31,99$   
 $c_1$  — ciepło właściwe  $\text{CCl}_4$  — 0,206<sup>38)</sup> cal. w temp. 20°C,  
 $m_2$  — masa sadzy — 6 gramów,

$c_2$  — ciepło właściwe sadzy 0,16 <sup>39)</sup> cal. w temperaturze pokojowej, przyjęto takie jak dla grafitu z uwagi na strukturę krystaliczną sadzy <sup>40)</sup>.

$$R = 24,72 \text{ cal.}$$

Po podstawieniu poszczególnych wartości i przeliczeniu

$$Q = 32,24 \cdot \Delta t$$

Obliczone wyniki ciepła zwilżania badanych próbek sadzy przeliczone na 1 g ( $Q : 6$ ) podano w zestawieniu (patrz zestawienie), z którego widać, że ciepła zwilżania dla sadz n i e a k t y w n y c h nie można oznaczyć, z uwagi na to, że nie zachodzi w danym wypadku taki efekt cieplny, który bylibyśmy w stanie zmierzyć mimo dokładnych przyrządów pomiaru temperatury. Dla sadz a k t y w n y c h natomiast efekt cieplny wyrażony przyrostem temperatury  $\Delta t$  jest zupełnie wyraźny i całkowicie zgadza się z poprzednio postawionymi wnioskami.

Ogólnie zależność między ciepłem zwilżania sadzy, a jej aktywnością w odniesieniu do kauczuku została doświadczalnie stwierdzona. Daje to podstawę do postawienia wniosku, że im większe jest ciepło zwilżania danej sadzy, tym większa jest jej aktywność.

#### Sprawdzenie wyników:

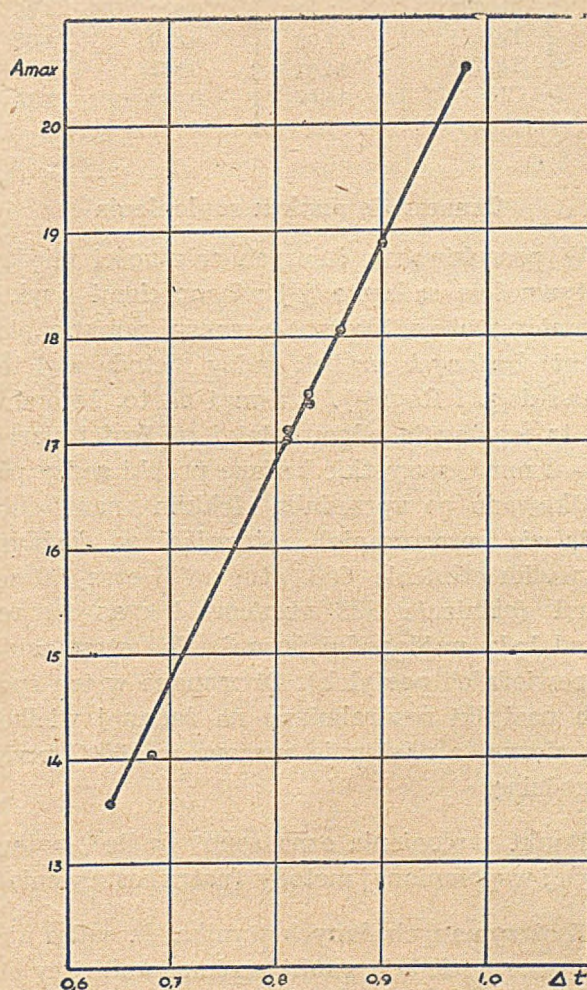
Biorąc pod uwagę podany poprzednio wzór  $A_{\text{max.}} = K \cdot Q$  można sprawdzić i słuszność założeń i wyniki przeprowadzonych badań.

Sprawdzeniem będzie praktycznie identyczna wartość  $K$  dla różnych typów sadzy w stosunku do czterochlorku węgla. Po podstawieniu  $A_{\text{max.}}$  i  $Q$ , a więc wartości otrzymanych dwiema różnymi metodami do powyżej cytowanego wzoru i przeliczeniu otrzymano następujące wyniki:

typ sadzy	wartość $K$
TA 1	3,90
TA <sub>3/III</sub>	3,91
ŁgN 1	3,91
TA <sub>3/I</sub>	3,91
TA <sub>3/II</sub>	3,87
Tg 73	3,93
Tg 57	3,92
Tg 75	3,85
CK <sub>4</sub>	3,93

Jak widzimy, dokładność oznaczeń jest stosunkowo bardzo duża i poza dwoma gatunkami sadz, t. j. TA<sub>3/II</sub> i Tg 75, które wykazują niewielkie odstępstwa, można przyjąć, że wartość  $K$  jest wartością stałą, co jest zgodne z hipotezą podanego wzoru. W ten sposób przyjmując dla  $K$  wartość średnią 3,91 można łatwo wyliczyć oznaczwszy ciepło zwilżania sadzy jej zdolność adsorpcyjną par CCl<sub>4</sub>.

Powyższe wyniki sprawdzić można również przy pomocy wykresu. Na osi rzędnych odłożmy wartość adsorpcji maksymalnej par CCl<sub>4</sub>,



Zależność adsorpcji maksymalnej par CCl<sub>4</sub> od przyrostu temperatury

na osi odciętych  $\Delta t$  ciepła zwilżania (lub  $Q$  — ciepło zwilżania). Otrzymane punkty dadzą nam linię prostą, co również podkreśla zgodność metody. Przy pomocy tego wykresu możemy, znając oznaczony  $\Delta t$ , od razu odczytać  $A_{\text{max.}}$  CCl<sub>4</sub> lub odwrotnie.

## Zestawienie wyników badania sadz

Gatunek sadzy	A max. CCl <sub>4</sub> % wag	Ciepło zwilżania Q		Temp. zapłonu °C	U w a g i	
		Δ t w °C	Q cal.			
Sadze nieaktywne	KO I	2,33	0,00	0,00	+ 391	sadza lampowa produk. niem.
	Durex	3,75	0,00	0,00	+ 411	" " "
	KL V	3,61	0,00	0,00	+ 369	sadza termiczna prod. niem.
	P 33	3,77	0,00	0,00	+ 430	" prod. ameryk.
	Carbona	5,43	0,00	0,00	+ 408	sadza lampowa prod. krajowa
Sadze aktywne	TA 1	20,52	0,981	5,26	+ 335	sadza gazowa T. G. kwiecień 1948
	TA <sub>3</sub> /III	18,87	0,900	4,83	+ 333	sadza gazowa T. G. z filtrów
	Eg N 1	18,06	0,863	4,62	+ 332	" Łagiewniki
	TA <sub>3</sub> /I	17,46	0,833	4,46	+ 341	" T. G. z filtrów
	TA <sub>3</sub> /II	17,35	0,831	4,46	+ 340	" "
	Tg 73	17,10	0,812	4,35	+ 294	" T. G. z chłodnic
	Tg 57	17,03	0,810	4,35	+ 398	" T. G. grudzień 47
	Tg 75	14,04	0,681	3,65	+ 320	" T. G. z filtrów
	CK <sub>4</sub>	13,57	0,642	3,43	+ 302	" pozostałość z produkcji f. Degussa

## Oznaczanie punktu zapłnienia

W poszukiwaniu dalszych zależności między aktywnością sadzy, a jej własnościami fizykochemicznymi spróbowano oznaczyć punkt zapłnienia badanych próbek sadzy metodą Świętosławskiego i Rogi<sup>41)</sup>. Z uwagi na to, że metoda ta wymagała odpowiedniej wielkości ziarna (2—3 mm), wszystkie badane próbki sadzy pastylkowano po uprzednim lekkim nawilżeniu (ułatwia sprasowanie), stosując w każdym wypadku ciśnienie 623 atm/cm<sup>2</sup> i czas 90 sekund (ciśnienie 623 atm/cm<sup>2</sup> i czas 90 sekund były najdogodniejszymi do otrzymania odpowiednich pastylek). Otrzymane w ten sposób pastylki rozdrabniano na żądanej wielkości ziarno, a następnie suszono w 105°C przez 1 godzinę.

Punkt zapłnienia oznaczono ściśle według wyżej wspomnianej metody (patrz zestawienie).

Z otrzymanych danych wynika, że sadze nieaktywne posiadają punkt zapłonu wahający się w granicach około 400°C, gdy natomiast dla sadz aktywnych punkt zapłonu pozostaje w granicach około 320°C. (294°—340°C).

Daje to możliwość sprecyzowania założenia, że sadze nieaktywne posiadają punkt zapłonu wyższy od sadz aktywnych, niemniej jednak różnica pomiędzy poszczególnymi gatunkami sadz nie jest tak wyraźna, by metodę tę można było stosować do selekcji na przykład sadz aktywnych.

## Reakcyjność

Dzięki Dyrekcji Instytutu Naukowo-Badawczego Przemysłu Węglowego, a szczególnie Dr Inż. W. Olpińskiego, oznaczono również reakcyjność<sup>42)</sup> niektórych sadz.

Nazwa sadzy	Reakcja z tlenem	
	temper. °C w której tg α = 100 °C/min.	energia aktywacji kcal/mol
TA 1	300	20
TA <sub>3</sub> /III	309	20
Tg 57	280	28
CK <sub>4</sub>	270	20
P <sub>33</sub>	508	26
KO I	435	26

Z otrzymanych wyników nie daje się określić zdecydowanej zależności pomiędzy aktywnością sadzy, a jej reakcyjnością.

Ogólnie możemy tylko powiedzieć, że sadze aktywne posiadają reakcyjność większą od sadz nieaktywnych.

Przeprowadzone badania stwierdzają, że istnieje zależność pomiędzy własnościami fizykochemicznymi sadzy, a jej aktywnością w odniesieniu do kauczuku, to znaczy: a) aktywność sadzy jest proporcjonalna do jej zdolności adsorpcyjnej par CCl<sub>4</sub> (potwierdzenie wyników T. Patryna), b) aktywność sadzy jest proporcjonalna do jej ciepła zwilżania (dotyczy sadz aktywnych), c) sadze nieaktywne posiadają punkt zapłonu wyższy od sadz aktywnych, d) sadze aktywne są więcej reakcyjne od sadz nieaktywnych.



### Próby fizyczne

Postanowiono przeprowadzić jeszcze próby fizyczne badanych sadz z kauczukiem, by z jednej strony potwierdzić praktycznie zależność pomiędzy własnościami fizykochemicznymi sadzy, a jej aktywnością, z drugiej zaś strony stwierdzić jak dalece dokładną i czułą jest stosowana dotychczas metoda ruchowa.

Podstawą zasadniczą badań tych było porównanie otrzymanych wyników z fizycznymi własnościami mieszanek badanych sadz z kauczukiem.

Do prób tych użyto następujące gatunki sadz:

TA 1, TA<sub>3/II</sub> oraz Carbon.

Skład mieszanki z kauczukiem był następujący:

Kauczuk natur. Sm.-Sh. (Smoke-Sheets)	500 g
stearyna	15 g
naftolen (rozmiękczac)	10 g
biel cynkowa (ziel. pieczęć)	25 g
sadza badana	225 g
siarka (przyspieszac wulkan.)	14 g
stabilizator A R (antyutleniacz)	6 g
mercapto (przyspieszac)	5 g

Czas mieszania mieszanki na walcach zależny od zdolności mieszania się sadzy z kauczukiem był różny:

TA 1	30 minut
TA <sub>3/II</sub>	30 minut
Carbona	20 minut

Otrzymaną mieszankę zbadano mikroskopowo na prawidłowe rozmieszczenie sadzy — wynik otrzymano pozytywny.

Następnie wszystkie próbki poddano wielostopniowej wulkanizacji (10, 15, 20, 25, 30, 40 i 60 minut) w temperaturze 150°C i pod ciśnieniem 150 atm.

Z otrzymanych płytek gumy wycięto, t. zw. wioselka (o wymiarach znormalizowanych), które poddano próbom na wydłużenie przy zerwaniu (%), wytrzymałość (kg/cm<sup>2</sup>), oraz twardość (°Shore'a).

Poniżej zamieszczono otrzymane wyniki, na-

Gat. sadzy	Wydłużenie przy zerwaniu %	Wytrzymałość kg/cm <sup>2</sup>	Twardość °Sh
TA 1	578	189	61
TA <sub>3/II</sub>	457	169	57
Carbona	490	141	58

leży jednak przy tym nadmienić, że sadze podano w kolejności, zależnej od ich aktywności wynikającej z badań fizykochemicznych.

Z całokształtu przeprowadzonych badań wynika, że wprawdzie dotychczas stosowane próby fizyczne gumy otrzymanej z mieszanek sadzy z kauczukiem przeprowadzane w warunkach laboratoryjno-ruchowych dają ostateczną ocenę przydatności sadzy do produkcji gumy, to jednak próby fizykochemiczne pozwalają przeprowadzać selekcję sadz, oraz nadają się do kontroli produkcji zakładów wytwarzających sadzę.

Na zakończenie należy podkreślić, że badania powyższe naogół były ograniczone, z jednej strony przez brak dostatecznej literatury omawiającej sadzę i jej własności, z drugiej strony przez brak pełnej skali różnych gatunków sadz, półaktywnych i standartowych, aktywnych amerykańskich. Wskutek tego nie można było dać pełnego i jasnego obrazu własności wszystkich gatunków sadz poza krajowymi i nie można było określić ich wartości w stosunku do znanych sadz amerykańskich.

Instytutowi Naukowo - Badawczemu Przemysłu Węglowego w Zabrze — Biskupicach, oraz Fabryce „Stomil“ w Poznaniu za przeprowadzenie niektórych oznaczeń w Ich laboratoriach składamy serdeczne podziękowanie.

Ob. ob. Gaertnerowi Leonowi i Czech Urszuli, pracownikom Centralnego Laboratorium Zjednoczonych Zakładów Koksochemicznych, za pomoc w pracy wyrażamy podziękowanie.

### Summary

A number specimens of soot were examined to provide a more satisfactory production of soot in the country.

The following analysis were made:

1. Adsorption capacity with CCl<sub>4</sub> (Partin's method).
2. The heat of moistening.
3. Ignition-point.
4. Reactivity.

Some physical tests were carried out of the soot-rubber mixtures such as: break-elongation (in %), strength tests (kg/cm<sup>2</sup>), toughness tests (°Sh). The results in relation to rubber show the dependence of the physicochemical properties of soot on its activity, thus:

- a. the activity of a soot is proportional to its absorption capacity as measured with CCl<sub>4</sub>,
- b. the activity of a soot is proportional to its moistening heat,
- c. non active soot possesses higher ignition point than the active soot,
- d. active soot is more reactive than non active soot.

## Literatura

- 1) W. B. Wiegand, *Can. Chem. J.*, **4**, 160, (1920) i *J. Ind. Eng. Chem.* **13**, 118, (1921);
- 2) North, *India Rubber J.*, **63**, 98, (1920);
- 3) Greider, *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 385, (1922), **15**, 504, (1923) i **16**, 151, (1924);
- 4) Williams, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 154, (1923);
- 5) Vogt i Evans, *Ind. Eng. Chem.*, **15**, 1015, (1923);
- 6) Anderson i Ames, *J. Soc. Chem. Ind.* **42**, 136 T. (1923);
- 7) Endres, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1148, (1924);
- 8) Thies, *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 1165, (1925);
- 9) Twiss i Murphy, *J. Soc. Chem. Ind.*, **45**, 121 T (1926);
- 10) Martin i Dary, *J. Soc. Chem. Ind.*, **45**, 174 T (1926) i **44**, 317 (T 1925).
- 11) Kroeger, *Gummi Ztg.*, **40**, 2449, (1926);
- 12) Balsiak i Niewiadomski, „Sadza“, 1947 r. Zabrze;
- 13) W. B. Wiegand, loc. cit.
- 14) Gehman i Morris, *Ind. Eng. Chem. An. Ed.*, **4**, 157, (1932);
- 15) T. Patryn, *Przem. Chem.*, **22**, 444, (1938);
- 16) M. Sągajło, *Przem. Chem.*, **13**, 155, (1929);
- 17) Schippel, *J. Ind. Eng. Chem.*, **12**, 33, (1920);
- 18) Green, *Chem. Met. Eng.*, **28**, 53, (1923);;
- 19) Patryn T., *Przem. Chem.*, **22**, 445, (1938).
- 20) Spear i Moore, *Ind. Eng. Chem.*, **18**, 418, (1926);
- 21) Breaver i Keller, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 817, (1928);
- 22) Goodwin i Park, *Ind. Eng. Chem.*, **20**, 621, (1928);
- 23) Carson i Sebrell, *Ind. Eng. Chem.*, **21**, 911, (1929);
- 24) T. Patryn, *Przem. Chem.*, **22**, 444-448, (1938);
- 25) Freundlich, *Kapillarchemie*, str. 180, (1922);
- 26) Burstin i Winkler, *Przem. Chem.*, **13**, 115, (1929).
- 27) Freundlich, *Kapillarchemie*, str. 226, (1922);
- 28) Parks *Phil. Mag.*, (6), **4**, 240, (1902);
- 29) Herbst H., *Kolloid Z.*, **38**, 314, (1921);
- 30) Berl E. i Andress K., *Z. angew. Ch.*, **35**, 722, (1922);
- 31) Andress K. i Berl E., *Z. physik. Chem.*, **122**, 81-87, (1926);
- 32) Patrick A. i Grimm E. V., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2144-50, (1921);
- 33) Krczil Fr., „Untersuchung u. Bewertung Technischer Adsorptionsstoffe“, 1931.
- 34) (ciepło wł. szkła) Centnerszwer i Świętosławski *Podręcznik do ćw. z Chemii Fiz.*, str. 95 (1921);
- 35) (ciepło wł. miedzi) G. W. C. Kaye i T. H. Laby „Tables of Physical and Chemical Constants“, str. 72 (1948);
- 36) (wartość cieplna 2 termometrów) Centnerszwer i Świętosławski, *Podr. do ćw. z Chemii Fiz.*, str. 96 (1921).
- 37) *Chem. Kalender*, str. 210, cz. II., 1933;
- 38) *Chem. Kalender*, str. 203, cz. III., 1933;
- 39) G. W. C. Kaye i T. H. Laby „Tables of Physical and Chemical Constants“, str. 72, 1948;
- 40) G. L. Ruess i W. R. Ruston, *Fuel*, **25**, 156, (1946).
- 41) *Przem. Chem.*, **12**, 18, (1928);
- 42) W. Olpiński „Studia nad reakcyjnością paliw stałych przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody Mayersa“, I. N. B. P. W., Zabrze-Biskupice, 1948 r.

## Inżynieria chemiczna, jej zakres i stosunek do przemysłu chemicznego

Dr Inż. Z. Zieliński

### Wstęp.

W artykule niniejszym poruszane są sprawy tak jasne i oczywiste, że mogłoby się wydawać, iż zbędnym jest ponowne ich roztrząsanie. Ilość pytań, które się nasuwają i brak na nie rzeczowej odpowiedzi, zmusiły mnie do przeanalizowania aparatury chemicznej, ze stosunkiem inżynierii chemicznej do innych nauk, oraz z programem studiów. Nie od rzeczy będzie postawienie paru pytań, na które warto dać odpowiedź. I tak w Stanach Zjednoczonych, projektowaniem aparatów i urządzeń stosowanych w przemyśle chemicznym zajmują się, prawie wyłącznie, specjaliści inżynierii chemicznej. Inżynieria chemiczna jest wydziałem wielu Uniwersytetów i szkół technicznych. Co roku ukazują się sprawozdania z prac badawczych każdej dziedziny tej nauki. Dla przykładu podam, że

„o destylacji w wysokiej temperaturze“, a więc w dość szczegółowym wypadku w ciągu czterech lat zostało ogłoszonych 47 prac badawczych, o suszeniu 178, a o przepływie cieczy 259.

W Anglii ilość uczelni, na których wykłada się inżynierię chemiczną jest nieznaczna, a ilość specjalistów niewystarczająca. Studium polega na douczaniu się inżynierii chemicznej przez inżynierów chemików, mechaników, fizyków itp. W biurach projektów jednak są zatrudnieni prawie wyłącznie specjaliści inżynierii chemicznej i chemicy. Pogląd na zakres tej nauki jest podobny do amerykańskiego.

Natomiast w Polsce na ogólną liczbę sił technicznych, zatrudnionych przy projektowaniu i konstrukcji dla przemysłu chemicznego, mamy zaledwie 4% odpowiednio kwalifikowanych pracowników.

I. O konieczności stworzenia studium inżynierii chemicznej słyszałem 25 lat temu. Sprawa ta została poruszona przez śp. inż. T. Kuczyńskiego, prof. Technologii Nieorganicznej Politechniki Lwowskiej. Od tego czasu nie został jeszcze ustalony pogląd na te sprawy. Dyskutując z osobami, które powinny mieć wyrobione zdanie na ten temat, spotykamy się z dużą rozbieżnością. Inżynieria chemiczna jako nauka, jest mieszana z technologią i fizyko-chemią, gdzie indziej maszynoznawstwem chemicznym, to znów termodynamiką i nauką o cieple.

Tymczasem absolwentom uczelni wyższych o ile nie zostaną zatrudnieni w laboratoriach, zarzucają nieraz praktycy brak podstawowych wiadomości praktycznych.

Inżynieria chemiczna powstała po pierwszej wojnie światowej, kiedy zostało zdefiniowane pojęcie „jednostkowego procesu chemicznego“ i „jednostkowej operacji fizycznej“. Pojęcia te stały się podstawą odmiennego ujęcia zagadnień związanych z projektem i konstrukcją aparatów, oddziałów i fabryk chemicznych. Amerykański pogląd na inżynierię chemiczną ujmuje definicja ogłoszona przez Newmanna w artykule „Development of Chemical Engineering Education“, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 6 July 1938: „Inżynieria chemiczna jest związana z rozwojem i zastosowaniami procesów wytwórczych, w których zachodzą pewne chemiczne i fizyczne zmiany w ciałach. Te procesy można rozłożyć na skoordynowany szereg jednostkowych procesów chemicznych i operacji fizycznych. Zakres pracy specjalisty w tej dziedzinie przede wszystkim obejmuje projekt, konstrukcję i ruch aparatów chemicznych, jak i fabryk, w których zachodzą jednostkowe operacje i procesy. Chemia, fizyka i matematyka są podstawowymi naukami inżynierii chemicznej, a ekonomia przewodniczką w praktyce“.

Definicja ta winna być w szczególności dostosowana do naszych potrzeb.

Tak więc przedmiotem inżynierii chemicznej jest teoria jednostkowych procesów i operacji fizycznych, natomiast zakres pracy specjalisty w tej dziedzinie obejmuje projekt, konstrukcję i ruch aparatów, oddziałów i fabryk.

W literaturze amerykańskiej stwierdzamy:

- a) zgodność tematu i podziału materiału z przytoczoną definicją,
- b) wyraźny podział między inżynierią che-

miczną jako nauką, a aparaturą chemiczną traktującą szczegółowe rozwiązania aparaturowe.

- c) Wyraźne oddzielenie od nauk pomocniczych, jak termodynamika, fizyko-chemia, matematyka i ekonomia. Nauki pomocnicze zostały specjalnie opracowane dla użytku inżynierii chemicznej. Istnieje np. termodynamika, matematyka, fizyko-chemia, rysunek dla inżynierii chemicznej.
- d) Inżynieria chemiczna nie jest przedmiotem dołączonym do wydziału chemicznego, ale jest rdzeniem osobnej grupy czy nawet wydziału.
- e) Teoria wiąże się ściśle z praktyką, obliczenie z eksperymentem.

O ile chodzi o literaturę niemiecką to tu sprawa przedstawia się odmiennie. Nie spotykamy się tu ze zdefiniowanym zakresem inżynierii chemicznej. Istnieją zagadnienia, które wysuwa przemysł chemiczny i te muszą być rozwiązywane przez inżynierów chemików, czy mechaników, zależnie od tego, czy przeważa pierwiastek chemiczny, czy mechaniczny.

Do tego służą książki, takie jak Ernst Berl „Chemische Ingenieur Technik“ lub A. Eucken, M. Jacob „Der Chemie - Ingenieur“.

Są to jakby encyklopedie, w których zawarte jest wszystko związane z danym zagadnieniem od matematyki do ekonomii.

Zasadnicza różnica między ujęciem amerykańskim, a niemieckim polega na odmiennym ujęciu tematu. Amerykanie stoją na stanowisku, „że wszystkiego nie można umieć“. W każdym zatem zagadnieniu uwypuklają, dokładnie i jasno uzasadniają to, co jest istotą danego zagadnienia, a pomijają szczegóły.

Co się tyczy literatury radzieckiej, to z dostępnych źródeł można wywnioskować, że zajmuje ona stanowisko pośrednie, wychodzi z jednostkowych operacji, ale obok prostego schematu, tłumacząc teorię danej operacji i zasadę pracy danego aparatu. W każdej dziedzinie, czy to w teorii, czy w praktyce istnieją wyczerpujące dzieła. Obok materiału ujętego i uporządkowanego wg. sposobu przyjętego przez inżynierię chemiczną, spotykamy dzieła traktujące o ściśle określonych procesach technologicznych. W nich mamy zebrany cały materiał, tak chemiczny jak i mechaniczny odnoszący się do danego procesu. Ten kierunek w ujęciu tematu

możnaby nazwać technologicznym. Specjalista w danym procesie technologicznym, który zajmuje się stale projektem i budową fabryk tego samego typu znajdzie w tych dziełach cały potrzebny mu materiał. Praca specjalistów o tak ściśle ograniczonym zakresie jest możliwą tylko w państwie tak wielkim jak Związek Radziecki i o tak szerokich możliwościach inwestycyjnych w przemyśle chemicznym.

II. Dla zrozumienia potrzeby wydzielenia u nas z grupy nauk chemicznych osobnej nauki, zwanej inżynierią chemiczną, jak również wyznaczenia jej zakresu, zestawimy zagadnienia związane z naszym przemysłem chemicznym, przy rozwiązywaniu których napotykają na trudności inżynierowie mechanicy, czy inżynierowie chemicy szkoleni wg. naszego programu. Dyskusja przeprowadzona odnosi się zatem do naszej rzeczywistości. Na czoło zagadnień naszego przemysłu wysuwają się:

1. Budowa nowych obiektów.
2. Rozbudowa istniejących fabryk w związku z planem sześcioletnim przemysłu chemicznego.
3. Modernizacja starych urządzeń, celem usprawnienia i zwiększenia produkcji.
4. Oszczędzanie istniejących urządzeń.

Optymalna wydajność produkcji nie pokrywa się z maksymalną możliwą do uzyskania wydajnością na danej aparaturze. Mieszanie tych pojęć jest stałym błędem naszej techniki ruchomej. W pojęciu optymalnej wydajności tkwi milcząco założony współczynnik zużycia aparatury (o ile chodzi o aparaty na chodzie przez dłuższy czas), oraz współczynnik dopuszczalnego obciążenia ze względu na zużycie. Szybkość zużywania się aparatury nie jest funkcją tylko ilości uzyskanego w niej produktu, ale i obciążenia. Istnieje pewne obciążenie krytyczne, powyżej którego aparatura zużywa się nieproporcjonalnie szybko do nadprodukowanej ilości. Pozornie olśniewające rezultaty po zanalizowaniu zagadnienia, oraz po przejrzaniu kosztów remontów, remontów kapitalnych i kosztów wymiany nieraz całych zespołów aparaturowych, okażą się mniej olśniewającymi.

5. Piątym zagadnieniem jest racjonalizacja. Przez to pojęcie rozumiemy usprawnienia i ujednostajnienia sposobu prowadzenia ruchu. Dotyczy to zarówno obsługi jak i aparatury (prze-

mieszczenia aparatów, wentyli, założenia aparatów mierniczych itp.).

Zachodzi zatem pytanie jak i kto ma dokończyć tego wszystkiego?

Dokonać tego mogą tylko fachowcy, specjaliści inżynierii chemicznej. Od jak najszybszego zrealizowania prawidłowego studium inżynierii chemicznej zależy nie tylko sytuacja i samopoczucie młodych inżynierów rzuconych na fabrykę, ale i nasz postęp techniczny, a nawet może i los utrzymania naszych fabryk chemicznych na poziomie opłacalności. O utrzymaniu danej fabryki w ruchu decydują trzy parametry:

- 1) ilość wytwarzanego produktu,
- 2) jego jakość,
- 3) opłacalność, która jest związana z wydajnością materiałową i energetyczną aparatury.

Na ostatni parametr w naszej rzeczywistości musi być zwrócona szczególna uwaga. Obecnie to zagadnienie reguluje planowanie i ustalanie norm produkcyjnych.

III. Istota inżynierii chemicznej i jej stosunek do innych nauk. Opracowywanie nowych procesów technologicznych uwypukla najczęściej trudności rozwiązywania zagadnień aparatury i konstrukcji i często technolog jest zmuszonym do korzystania ze współpracy mechanika i konstruktora. Na konferencjach usiłowano uzgodnić swoje poglądy. To uzgodnienie było jednak czysto kompromisowe i to jest jego najsłabszą stroną.

Inżynieria chemiczna powiązała zagadnienia chemii i technologii z zagadnieniami mechaniki i konstrukcji, umożliwiając w ten sposób jednej osobie zaprojektowanie czy skonstruowanie aparatu, oddziału czy całej fabryki chemicznej. Należy podkreślić, że inżynieria chemiczna istnieje dopiero 25 lat, a zatem kiedy powstawała i przez czas kiedy wypracowywała własne do dzisiaj jeszcze nie wykończone metody pracy, przemysł chemiczny istniał, budował się i rozwijał dawno sposobem powiększania jednostek aparaturowych. Do chwili obecnej z małymi tylko wyjątkami pracuje się u nas starymi metodami tzn. że albo obok istniejącej aparatury stawia się taką samą ze zmianami, co najwyżej w stronie maszynowej, albo przeprowadza się zmiany w istniejących już aparaturach, idące nie w kierunku nowych metod fabrykcyjnych lub przepracowanych starych metod, ale tylko w kierunku zwiększania lub zmniejszania budowanego obiektu.

Różnica między chemikiem, a specjalistą w inżynierii chemicznej polega na tym, że czas który spędza chemik w laboratoriach i pracowniach — specjalista w inżynierii chemicznej spędza na ćwiczeniach z matematyki, mechaniki i w salach rysunkowych.

### Jednostkowe procesy chemiczne

Przy jednostkowym procesie chemicznym możemy z szeregu wzorów reakcji chemicznych wydzielić kilka, najczęściej spotykanych typów, np. przy reakcjach utleniania mogą być następujące:

1. Dehydrogenacja: utlenianie alkoholu do aldehydu.
2. Dołączenie atomu tlenu do utlenionego związku: utlenienie aldehydu do kwasu, utlenienie  $\text{SO}_2$  do  $\text{SO}_3$ .
3. Dehydrogenacja w połączeniu z kondensacją: metylantrachinon do antracenu C.
4. Kombinacja typu 1 i 2: synteza aldehydów z węglowodorów.
5. Dehydrogenacja z dołączeniem tlenu i przebudową wiązania węglowego: utlenienie naftalenu do bezwodnika ftalowego.
6. Utlenienie przez reakcje pośrednie.

Dalej stwierdzilibyśmy, że jeżeli chodzi o metody utleniania to można wyodrębnić trzy:

1. Utlenianie w fazie płynnej utleniaczami stałymi lub ciekłymi np. izoeugenol do waniliny, izoborneol do kamfory, anilina do chinolu.
2. Utlenianie w fazie ciekłej tlenem i powietrzem np. acetaldehyd do kwasu octowego, synteza indyga.
3. Utlenianie w fazie gazowej lub par, np. tlenki azotu, węglowodory szeregu alifatycznego (np. metanol do formaldehydu).

Cechą wspólną tym reakcjom będzie silna egzotermia. Postępując tak dalej zebralibyśmy wszystkie własności chemiczne i fizyko-chemiczne procesu chemicznego „utlenienia“. Z kolei moglibyśmy tak samo opracować inne procesy chemiczne np. uwodornienie, czy chlorowanie. Stwierdziliśmy, że te procesy mają własną chemiczną teorię, że zjawiska fizyko-chemiczne można z teorią tą powiązać itd. W ten sposób postępując wyczerpalibyśmy cały materiał chemiczny, ustalając ca. 20 podstawowych procesów, które za tymi którzy tego dokonali nazwiemy „jednostkowymi procesami

chemicznymi“. Obecnie wymienimy je w kolejności, w jakiej znajdują zastosowanie w przemyśle chemicznym. Obok nazwy każdego procesu umieszczamy procent częstości ich występowania w procesach fabrykacyjnych przemysłu chemicznego.

Za jednostkowe procesy chemiczne uważamy:

1. Neutralizacja	66%
2. Sulfonowanie	50%
3. Estryfikacja	43%
4. Hydroliza	43%
5. Hydrogenacja	43%
6. Kalcynacja i odwodnienie	37%
7. Chlorowanie	37%
8. Alkylowanie	37%
9. Kondensacja i polimeryzacja	37%
10. Kaustyfikacja	37%
11. Podwójna wymiana	31%
12. Reakcja Friedel Craftsa	31%
13. Dwuazowanie	31%
14. Fermentacja	31%
15. Pyroliza	25%
16. Nitrowanie	25%
17. Redukcja	12%
18. Amonoliza	12%
19. Elektrochemia	12%
20. Elektrotermia	6%

Według tych procesów jednostkowych uporządkowany materiał chemiczny technologii z dodatkiem podstawowych wiadomości z chemii ogólnej, nieorganicznej i organicznej daje całokształt wiadomości z czystej chemii potrzebnej dla inżynierii chemicznej.

Naukę o jednostkowych procesach można uważać za pierwszą część inżynierii chemicznej branej w znaczeniu nauki. Mogłoby się pozornie zdawać, że pokrywa się ona z technologią tylko inaczej uporządkowaną. Zasadniczą jednak różnicą między nimi jest cel, do którego służą. Nauka „o jednostkowych procesach“ zbiera materiał chemiczny i fizyko-chemiczny porządkując w ten sposób, by na podstawie niego mógł zostać zaprojektowany najodpowiedniejszy aparat (reaktor), w którym dany proces jednostkowy będzie zachodził. Technologia natomiast jak wiemy wskazuje najkrótszą i najprostszą drogę do ekonomicznego wykorzystania procesu chemicznego na skalę przemysłową.

Przeglądając różnorodność aparatów chemicznych w każdym z nich stwierdzimy związek jaki zachodzi między jego budową a własnościami ciał reagujących i zachodzących re-

akcji. Dotyczy to zarówno aparatów budowanych drogą eksperymentalną (ciągłego zwiększania aparatury) jak i budowanych na podstawie współczesnych metod inżynierii chemicznej. Z czterech podstawowych praw, którym podlegają wszystkie procesy, a mianowicie:

- 1) Prawa zachowania materii (podstawa bilansu materiałowego).
- 2) Prawa zachowania energii (podstawa bilansu energetycznego).
- 3) Praw odnoszących się do równowag fizycznych i chemicznych.
- 4) Praw rządzących szybkością zmiany układu, który nie jest w równowadze, możemy wyodrębnić czynniki, które będą wpływały na projekt i budowę danego aparatu.

Będą to:

- 1) Ilość materiałów wyjściowych, pośrednich i produktów gotowych.
- 2) Przejawy energetyczne towarzyszące reakcji.
- 3) Temperatura, w której musi dany aparat pracować ze względu na szybkość i efekt końcowy reakcji.
- 4) Ciśnienie uwarunkowane najkorzystniejszą wydajnością reakcji.
- 5) Szybkość reakcji, dla której dostosowano tak aparaturę, że przebiega najkorzystniej. Zrealizowano zatem najlepsze możliwe do osiągnięcia warunki.

Do tego należy dołączyć czynniki wpływające na projekt aparatury natury czysto chemicznej jak:

- 6) Własności chemiczne surowców, związków pośrednich i produktów końcowych.

Wszystkie wymienione czynniki, od których zależy budowa aparatu (reaktora) jak widzimy, są pochodzenia chemicznego, mają swe źródło we własnościach ciał i reakcji. Z czysto chemicznego punktu widzenia mogą być tak zestawione przez chemika, że nie dadzą się zrealizować aparaturowo.

Tym uzasadniam, że na podstawie samego zestawienia warunków i własności procesu nie można zaprojektować pracującego bez zarzutu aparatu. Zmiany parametrów reakcji nie tylko wpływają na jej wydajność i jej przebieg, ale również i na aparat, w którym się odbywają.

Dwie były przyczyny, dla których mechanicy-konstruktorzy, w czystym tego słowa znaczeniu, utrzymali się i utrzymują na konstrukcjach aparatury chemicznej: po pierwsze stale

korzystali z ogromnego materiału doświadczalnego technologów względnie inżynierów ruchu, po drugie, każda aparatura chemiczna o ile nie będzie posiadała podstawowych błędów będzie pracowała. Gdy np. damy na to fałszywie zaprojektujemy aparaturę na chlorobenzen, to zamiast projektowanych 80 ton otrzymamy np. 40 t.

Dopiero znajomość tego procesu jednostkowego, jak i budowy aparatu umożliwi dobranie wszystkich najkorzystniejszych parametrów tak od strony chemicznej, jak i mechanicznej, oraz da pewność, że w praktyce zostanie osiągnięty efekt zgodny z założeniami.

Należy tu pamiętać o tym, że do tej chwili analizowaliśmy zagadnienie od strony tylko samej reakcji chemicznej. Na to, by przeprowadzić proces chemiczny w danym aparacie, musimy stworzyć przy pomocy jednostkowych operacji fizycznych, które za chwilę omówimy, odpowiednie warunki. Np. na to by utrzymać odpowiednią temperaturę, którą uzyskujemy z jednostkowego procesu chemicznego, musimy zależnie od potrzeby doprowadzić albo odebrać ciepło.

Aparaturę chemiczną dzielimy na:

- 1) Aparaty (reaktory) — miejsca pracy, w których zachodzą jednostkowe procesy chemiczne, a których rozwiązanie konstrukcyjne zależy od zgrania parametrów natury chemicznej i fizyko-chemicznej z parametrami mechaniki. Co się zaś tyczy operacji fizykalnych towarzyszących reakcjom chemicznym, to najczęściej spotykamy się tu z wymianą ciepła, wymianą mas i mieszaniem (szczególnie w aparatach przeznaczonych dla syntez organicznych). Odnośnie wymiany ciepła i wymiany mas należy stwierdzić, że jest to jedna z nielicznych dziedzin inżynierii chemicznej opracowywanych u nas teoretycznie przez inż. T. Hoblera.
- 2) Urządzenie — te miejsca pracy, w których zachodzą jednostkowe operacje fizykalne jednak tego rodzaju, że do zbudowania ich teorii do wielkości natury fizycznej muszą być dołączone wielkości określone i opisywane przez fizyko-chemię, np. destylacja, absorpcja itp.
- 3) Maszyny — są to miejsca pracy, w których zachodzą jednostkowe operacje fizyczne, do zbudowania teorii których wy-

starczają i odgrywają dominującą rolę wielkości mechaniki (hydromechaniki itp.), natomiast własności ciał traktowanych odgrywają rolę podrzędną. Są to łamacze, młyny, pompy itp. Ten podział, jak zobaczymy, da nam jasno zakreślony plan szkoleniowy i wyraźnie określi pracę inżyniera inżynierii chemicznej i konstruktora inżynierii chemicznej.

### Jednostkowe operacje fizyczne.

Obecnie przystąpimy do omówienia jednostkowych operacji fizycznych. Są to czynności, w których teoria da się wyprowadzić z praw fizyki i fizyko-chemii.

Dla określenia pojęcia jednostkowej operacji fizycznej wybieramy jakąś operację fizyczną np. „Rozdrabnianie“. Łatwo stwierdzimy, że będzie ona występowała w ca 68% procesów technologicznych. Następnie stwierdzimy, że rozdrabniania dokonujemy na kilka sposobów: łamanie, kruszenie, mielenie itp. Każdemu typowi rozdrabniania odpowiadają pewne maszyny, jak łamacze szczękowe, walcowe, zębate, młyny kulowe, tarczowe, wibracyjne itp.

W nauce o jednostkowych operacjach fizycznych zaznajamiamy się albo z teorią samej operacji, albo z teorią różnych typów o ile jest ich kilka, w danej operacji fizycznej, (w wypadku rozdrobnienia z teorią łamania, mielenia itp.); następnie z zasadą pracy danych urządzeń i maszyn, przedstawioną na ogólnym schematycznym rysunku.

Do znanych jednostkowych operacji fizycznych należą:

1) Transport materiałów	100%
2) Transport cieczy	100%
3) Przepływ ciepła	100%
4) Suszenie	100%
5) Mieszanie	93%
6) Odwirowywanie	81%
7) Rozdrabnianie	68%
8) Przesiewanie	68%
9) Filtracja	68%
10) Adsorpcja gazu	56%
11) Krystalizacja	56%
12) Odparowywanie	50%
13) Destylacja	50%
14) Sedymentacja	50%
15) Adsorpcja	43%
16) Saturacja i osuszanie gazu	43%
17) Ekstrakcja	37%
18) Klasyfikacja	37%

Umieszczony procent wskazuje, tak samo jak poprzednio, częstość występowania danej operacji fizycznej w przemyśle chemicznym. Nazwy tych jednostkowych operacji fizycznych w zupełności wyjaśniają zakres ich pracy.

Inżynieria chemiczna dąży do stworzenia teorii każdej z tych operacji. Nauka o jednostkowych operacjach fizycznych stanowi drugą część nauki, którą nazwaliśmy inżynierią chemiczną. Obie części mają charakter nauk raczej teoretycznych. Jedna wyprowadza swoje uogólnienia z chemii i fizyko-chemii, druga z fizyko-chemii i fizyki. Obie części tworzą nierozzerwalną całość. Istniejący podział pracy polega na tym, że inżynierowie chemicy zajmują się przeważnie pierwszą częścią, a inżynierowie mechanicy drugą. Wynika to z ich przygotowania. Zlikwidowanie tego podziału powinno być zadaniem najbliższych lat.

### Aparatura chemiczna.

„Nauka o aparaturze chemicznej“ obok tego, że zwraca uwagę głównie na stronę praktyczną aparatury, a więc opis, budowę, uruchomienie, pracę aparatury czy urządzenia, konserwację itp. będzie jeszcze wyjaśniała związek, jaki zachodzi między poznaną, na ogólnym schemacie, teorią działania danego aparatu, a konkretnym konstruktywnym rozwiązaniem. Detale konstrukcyjne i sprawy związane z teorią wytrzymałości będą pominięte. Taki podział został przeprowadzony w celu uzyskania dwustopniowego wykształcenia w inżynierii chemicznej.

Pierwszy stopień (po trzech latach studiów) to wykształcony inżynier ruchu i projektant aparatury, zdolny do przeliczenia i przebudowy pracującej aparatury, drugi (po czterech i pół latach studiów) to jej konstruktor.

Przez projektowanie rozumiem takie opracowanie miejsca pracy oddziału, czy fabryki by na jego podstawie mając podane materiały (do budowy) konstruktor w ramach mechaniki technicznej, tablic, i norm mógł wykonać daną konstrukcję. Np. specjalista w inżynierii chemicznej oddając projekt autoklawu, poda materiał z jakiego ma być wykonany, jego objętość, ciśnienie, temperaturę w jakiej on pracuje, jak wielką i jak umieszczoną ma być chłodnica by zapobiec przegrzaniu, wymiary mieszadła, sposób napełnienia itp. — natomiast nie poda jego grubości, ilości śrub na pokrywie, rozwiązania sposobu umocowania i wszystkich innych wielkości związanych z teorią wytrzymałości.

Na to by specjalista w inżynierii chemicznej mógł być konstruktorem w całym tego słowa znaczeniu, musi zaznajomić się na drugim stopniu studiów z aparaturą chemiczną od strony konstrukcyjnej. W tym celu całokształt zagadnień z tym związanych musi być ugrupowany z punktu widzenia wymagań mechaniki i budownictwa aparaturowego. Podział ten nie będzie się pokrywał z podziałem przyjętym w nauce o aparaturze chemicznej, gdzie aparaty były tylko pokazywane i dyskutowane równolegle z jednostkowymi procesami i operacjami.

Najprostszy podział jaki się nasuwa będzie:

1. Grupa P — jest to aparatura ciśnieniowa. Posiada ona swoją teorię budowy z całym szeregiem warunków natury mechanicznej, które muszą być spełnione. Dołączyć tutaj można zastosowanie próżni w przemyśle.
2. Grupa T — jest to aparatura pracująca w podwyższonych i wysokich temperaturach. Wysokie temperatury stawiają znów swoje warunki konstrukcjom.
3. Grupa V — są to aparaty pracujące w średnich temperaturach bez ciśnienia, określone objętościowo jak: zbiorniki, chłodnie, zmiękczenie wody itp.
4. Elektroaparatura — Grupa E — wydzielona ze względu na odrębną teorię opartą o elektrotechnikę i elektro-chemię. Znajdą się tu elektrolizery, piece elektryczne, elektrofiltry itp.

Mogłoby się i tu wydawać, że między konstruktorem aparatury chemicznej, a konstruktorem w normalnym tego słowa znaczeniu nie zachodzi różnica. Tak jednak nie jest. Przyjmuje się bowiem jako zasadę, że konstruktor inżynierii chemicznej nie konstruuje maszyn i wszelkich mechanizmów; aparaturę tę tylko specyfikuje, znaczy to, że na podstawie znajomości teorii danej maszyny, zależności między wielkościami ją opisującymi, znajomością różnych jej typów używanych do różnych celów i w różnych warunkach, może ją dobrać lub tak opisać — wyspecyfikować, że na podstawie tego będzie można ją zakupić, albo zainteresowane wytwórnice maszyn po skonstruowaniu jej będą mogły ją wykonać. Konstruktorowi inżynierii chemicznej pozostają aparaty oraz te urządzenia z operacji fizycznych, w których jak powiedzieliśmy poprzednio wielkości fizykochemiczne odgrywają decydującą rolę w konstrukcji aparatu. Wykonanie przynajmniej trzech całkowitych projektów i konstrukcji z wymienionych czterech grup, będzie sprawdzianem umiejętności potrzebnych do skonstruowania aparatury chemicznej.

#### Summary

A definition of chemical engineering is given and the work of a specialist in this field is characterised. An isolation of chemical engineering as a separate science is suggested, as it involves chemical mechanical and construction problems. Some examples of single chemical or physical processes are given.

## Substancje rakotwórcze.

Mgr S. Janiszewska-Brożek

Wśród szeregu nowotworów, powstających w różnych tkankach organizmu żywego, wyróżniamy: guzy dobrotliwe, które nie powodują daleko idących zmian w organizmie, oraz nowotwory złośliwe, których obecność, a ściślej mówiąc produkty ich metabolizmu są czynnikami wysoce toksycznymi.

Istnieje wiele czynników, zarówno chemicznych, jak fizycznych i biologicznych, które mogą powodować powstawanie nowotworów złośliwych. Niektóre z nich są czynnikami obcymi dla osobnika, dostają się one do organizmu żywego z zewnątrz, inne produkowane są bądź przez sam organizm zwierzęcy bądź przez inne

współżyjące z nim organizmy. W miarę rozwoju badań poznajemy coraz więcej czynników, powodujących w mniejszym lub większym stopniu powstawanie nowotworów złośliwych, chociaż właściwa przyczyna nie jest dotychczas ustalona. W roku 1941 Hartwell podał, że wśród szeregu badanych związków chemicznych 700 wykazywało czynność rakotwórczą.

Rakotwórczym jest czynnik, który wywołuje raka u ludzi i zwierząt, jednakże czynność rakotwórcza nie jest związana wyłącznie z jego naturą, znane są bowiem czynniki, które wywołują raka w jednej tkance, a w innych nie,



które wywołują nowotwory u jednych gatunków zwierząt, a są obojętne dla innych.

Jest to więc funkcja wielu czynników, a więc: natury związku, jego ilości podawanej, sposobu i czasu podawania, typu zwierzęcia i jego szczepu, płci, wieku, wrażliwości indywidualnej, miejsca zastrzyknięcia związku rakotwórczego oraz obecności towarzyszących warunków jak: składników pobieranego pożywienia, ilości osobników żyjących razem i innych czynników być może dotąd jeszcze nie poznanych. Jak wielką rolę przy wywoływaniu raka doświadczalnego odgrywają czynniki towarzyszące, świadczyć mogą następujące przykłady:

Zbadano, że powstawanie nowotworu wątroby u szczurów wywołane podawaniem p-dwumetyloaminoazobenzenu jest hamowane silnie przez obecność w diecie ryboflawiny i kazeiny, a przyspieszane przez biotynę i tłuszcz. Mott-ram (1945) wykazał, że 3,4-benzopyren był bardziej czynny wtedy, gdy wcierano go w skórę myszy o północy, niż gdy robiono to w południe. Prawdopodobnie słońce było tu czynnikiem hamującym.

Badanie i kontrolowanie czynników wywołujących raka jest utrudnione i z tego względu, że działanie ich może znacznie się zmieniać w czasie trwania karcinogenezy, np.: podawanie środka wywołującego raka czyni zwierzę tak chorym, że przyjmuje ono mniej pożywienia, co znów z kolei wpływa na działanie karcinogenu. Jeszcze jedna trudność w badaniach polega na tym, że zmiany wywołane w tkance przez raka są przez długi czas niewidoczne (utajony czas rozwoju).

Wyosobnienie substancyj rakotwórczych z tkanki ludzkiej czy zwierzęcej oraz poznanie sposobu w jaki one zamieniają normalną komórkę w komórkę chorą — złośliwą — jest zagadnieniem, którym interesowano się oddawna i które do dziś nie jest mniej aktualnym; rozwiązanie jego dałoby być może sposób zapobiegania powstawaniu choroby oraz ułatwiłoby sposoby jej leczenia.

Badaniem czynników rakotwórczych zajmują się zarówno chemicy jak biochemicy i biologowie. Badania te zmierzają do znalezienia zależności pomiędzy budową chemiczną substancji rakotwórczych, a ich czynnością biologiczną, metabolizmu ich w organizmie żywym i poznania wzajemnych, współdziałających czynników przy wywoływaniu i powstawaniu raka oraz

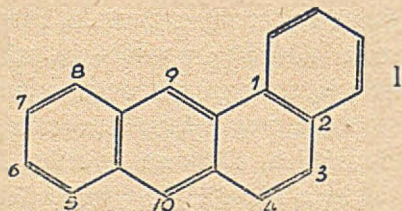
wplywu tych substancji na normalny rozwój komórki.

Historia badania przyczyn powstawania raka datuje się od początku 18 wieku, kiedy to chirurg angielski Percivall Pott opisał szczególną formę raka, występującą u kominiarzy (cancer scroti) i przypisywał ją działaniu sadzy na skórę. W drugiej połowie 19 wieku, wraz z rozwojem przemysłu, coraz częściej spotykano się z przypadkami tej choroby i okazało się, że większy procent zachorowań na raka skóry występuje u robotników, pracujących przy smole pogazowej, w przemyśle parafinowym i węglowym. W r. 1887 von Volkmann zauważył pierwszy przypadek raka u pracowników przemysłu przedziałniczego w Lancashire i jak później zbadano wywołanego przez kontakt z olejem mineralnym, używanym do naoliwiania szpul.

Te i inne spostrzeżenia doprowadziły do prób wywoływania choroby sztucznie. Pierwsza próba Hanau (1889) wywołania raka skóry u szczurów i myszy przez smarowanie skóry smołą pogazową z węgla brunatnego nie dała wyników dodatnich. Dopiero w roku 1915 udało się Yamagiwie i Ichikanie wywołać złośliwe nowotwory przez wcieranie smoły pogazowej w uszy królika. W trzy lata później Tsutsui, uczeń Yamagiwy wykazał, że smarowanie skóry myszy może służyć jako metoda biologiczna badania smoły rakotwórczej. W tym samym mniej więcej czasie Passy wywoływał złośliwe nowotwory, smarując skórę myszy eterowym wyciągiem sadzy. Badania te wyraźnie stwierdzały, że smoła pogazowa posiada zdolność wywoływania raka, nie wiadano jednak, która frakcja może być przyczyną tego zjawiska. Rozdestylowanie więc smoły i wyizolowanie czynnych rakotwórczych substancyj, stało się zagadnieniem aktualnym. Pierwsze prace w tym kierunku prowadzone były przez Bruno Bloch'a i Dreifuss'a w Zürichu, (1921). Stwierdzili oni, że substancje czynne skupiają się w wysokowrzących frakcjach, jako związki obojętne, wolne od azotu, arsenu i siarki, i że dają one z kwasem pikrynowym trudno rozpuszczalne połączenia. W roku 1924/25 udało się Kennaway'owi otrzymać sztucznie żywicę rakotwórczą przez pyrolizę nafty, węgla, skóry, włosów, drożdży, cholesterolu i przez przeprowadzanie acetyleny i izopreny z wodorem przez silnie ogrzane rury. Otrzymane tą drogą żywice wykazywały czynność biologiczną i to tym większą, im wyższa była temperatura reakcji (450 — 1250°C.).

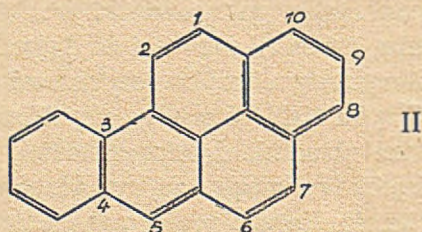
Tłumaczono to w ten sposób, że produktem rozkładu jest zawsze acetylen i że substancje rakotwórcze powstają w czasie reakcji wtórnej z acetylenem.

Zostało więc stopniowo, lecz z całą pewnością stwierdzone, że czynniki rakotwórcze należą do grupy węglowodanów zbudowanych ze skondensowanych pierścieni aromatycznych. W roku 1927 Mayneord zbadał widmo fluorescencyjne żywiec rakotwórczych i wykrył, że składa się ono z charakterystycznych trzech prążków, odpowiadających długościom fal 4000, 4180, 4000 Å. Logicznym następstwem było więc zbadanie związków o naturalnej fluorescencji i porównanie jej z fluorescencją smoły rakotwórczej. Okazało się, że tylko 1,2-benzoantracen (I) dawał widmo porównywalne z widmem mieszaniny substancji rakotwórczych.



To odkrycie dało bodziec do syntezy policyklicznych węglowodorów, pokrewnych 1,2-benzoantraceniowi i do badania ich na czynność rakotwórczą. Cook, Hieger, Kennaway i Mayneord 1930, wykazali, że dużą czynność biologiczną wykazuje 1, 2, 5, 6-dwubenzobenzantracen. Związek ten jest dlatego godny uwagi, że jest pierwszym, czystym, znanym chemicznie związkiem, wykazującym wyraźne właściwości rakotwórcze.

Jednocześnie z syntezą węglowodorów rakotwórczych prowadzono prace nad rozdestylowaniem smoły pogazowej i w roku 1933 Cook i Hieger wyodrębnili nieznaną dotąd węglowodor w stanie czystym. Na zasadzie badań analitycznych przypisano mu budowę 3,4-benzopyrenu (II), potwierdzoną następnie na drodze syn-



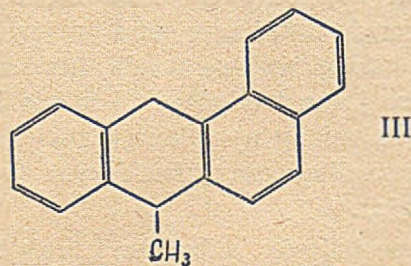
tezy. Posiada on widmo identyczne z widmem czynnej frakcji smoły, wykazuje dużą czynność rakotwórczą, większą niż 1, 2, 5, 6-dwubenzobenz-

traceni i znajduje się w smole pogazowej w ilości 0,003%.

Ostatnie badania spektrograficzne (Berenblum i Schoental 1943) wykazały, że smoła pogazowa może zawierać 1,5% benzopyrenu, a nawet udało się Berenblumowi (1945) wydobyć z 10 g. surowego destylatu smoły 75 mg prawie czystego benzopyrenu.

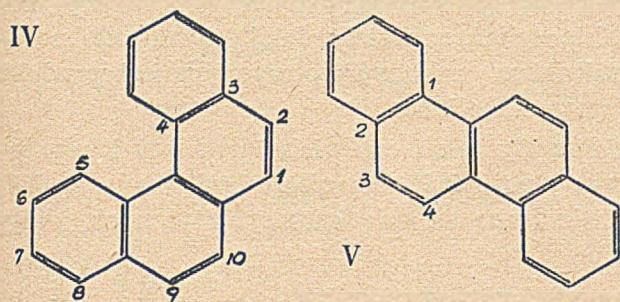
Cook i inni (1935) wykazali, że podczas, gdy sam benzoantracen nie posiada właściwości rakotwórczych lub posiada je w bardzo małym stopniu, to homologi jego, a zwłaszcza pochodne metylowe, odznaczają się dużą aktywnością. Położenia 5, 9, 10- w 1, 2-benzoantraceni są pod tym względem szczególnie wyróżnione, natomiast podstawienie grupy metylowej w innym położeniu prowadzi do nieczynnych rakotwórczo związków. Najbardziej czynnym ze wszystkich tego rodzaju pochodnych benzoantracenu jest 10-metylo-1, 2-benzoantracen.

Również i przyłączenie dodatkowego pierścienia benzenowego w położeniu 5, daje związki o dużej aktywności. Wprowadzenie dwóch grup metylowych na miejsca uprzywilejowane zwiększa czynność biologiczną związków, a z trzech czynnych dwupodstawionych największą czynność wykazuje 9, 10-dwumetylo-1,2-benzoantracen. Istnieje jednak granica zwiększania aktywności przez podstawianie grupami metylowymi,

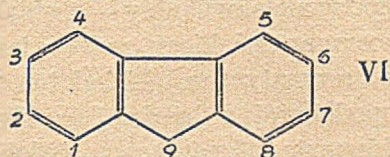


d gdyż o ile benzoantraceny podstawione trzema grupami metylowymi są jeszcze czynne, to podstawione czterema, wykazują tę czynność w bardzo małym stopniu. Osłabienie występuje również przy wzroście długości alkyloвого łańcucha (do n-heptylu) jak i bardziej skomplikowanej budowie cząsteczki. Podstawienie 1, 2-benzoantracenu w położeniach 5, 9, 10-grupami zawierającymi N, Cl, O, wpływa również na aktywność, a wprowadzenie grupy fenolowej, jak o tym będzie mowa później, zwykle całkowicie pozbawia związek czynności rakotwórczej. Ten sam wynik otrzymuje się przy uwodornieniu w poszczególnych pierścieniach i tak np. 9, 10-dwumetylo-10-metylo-1,2-benzoantracen (III) jest zupełnie nieczynny.

Inną grupą węglowodorów aromatycznych, badanych przez uczonych angielskich były pochodne 3, 4-benzofenantrenu (IV) i chryzenu

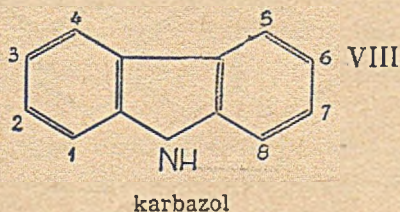
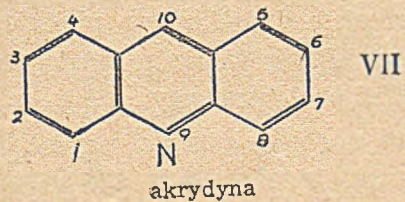


(V). O ile sam 3, 4-benzofenantren posiada słabą czynność biologiczną, to jego podstawione 2-metylo, 1-metylo, 2-etylo jak i 1, 2, 3, 4-dwubenzofenantren, wykazują w dużym stopniu zdolność wywoływania raka. Również i pochodne chryzenu są czynne rakotwórczo, przy czym najaktywniejszy jest 3, 4-dwumetylochryzen. Jeżeli środkowy sześciowęglowy pierścień zastąpimy pierścieniem pięcioczłonowym, nastąpi obniżenie czynności rakotwórczej. Węglowodory tego typu—pochodne fluorenu (VI) wykazują czynność wywoływania nowotworów skóry.

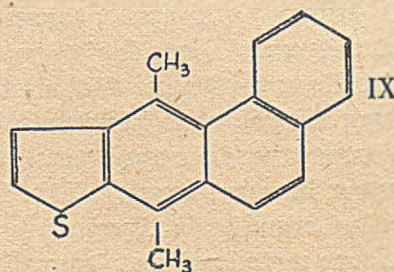


Z pochodnych dwubenzofluorenu czynne są 1, 2, 5, 6-; 1, 2, 3, 4-; i 1, 2, 7, 8-dwubenzofluoreny.

Badania wielopierścieniowych węglowodorów heterocyklowych wykazały, że pewne azotowe analogi wyżej wymienionych węglowodorów takie, jak dwubenzokarydiny (VII) i dwubenzokarbazole (VIII), również posiadają zdolność zamieniania komórki zdrowej w komórkę nowotworową.



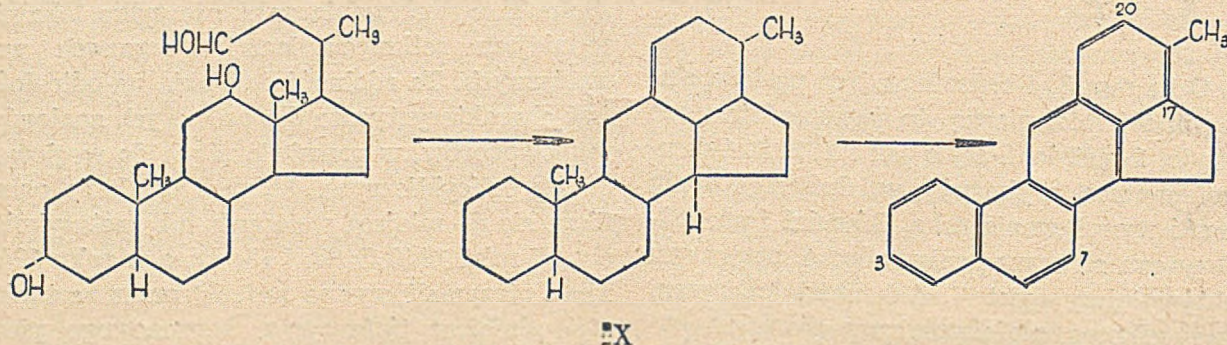
Lacassagne i inni w 1945/6 zwrócili uwagę na metylowe pochodne benzoakrydiny i stwierdzili, że o ile pochodne 1, 2-metylowe są bardzo czynne rakotwórczo, to pochodne 3, 4-benzakrydiny są w większości przypadków nieczynne. Należy tu jeszcze wspomnieć o 3, 4, 5, 6-dwubenzokarbazolu, który prawdopodobnie powstaje z naftyloaminy — jednego z produktów pośrednich, uważanych za przyczynę wywołującą raka pęcherza u robotników pracujących w farbiarniach (Rehn 1895). Związek ten posiada zdolność wywoływania raka nie tylko lokalnie w miejscu zetknięcia, lecz i w organach wewnętrznych. Ta zdolność działania na odległość jest charakterystyczna dla azotowych analogów węglowodorów, w przeciwieństwie do węglowodorów policyklicznych, których działanie ogranicza się do miejsca wcierania lub zastrzyknięcia. W roku 1940 Sadin i Fieser, a w roku 1946 Tilak otrzymali czynne związki przez zastąpienie rodnikiem tiofenowym benzenowego pierścienia w 9, 10-dwumetylo-1,2-benzoantracenie. (IX).



Ponieważ węglowodory rakotwórcze nie są rozpuszczalne w wodzie, przy pierwszych próbach badania ich czynności stosowano przy zastrzykach podskórnych roztwory w szmalcu lub oliwie. Przekonano się jednak szybko, że rozpuszczalniki te, w pewnych przypadkach mogą same stać się przyczyną wywoływania nowotworów złośliwych. Jak później stwierdzono, czynne rakotwórczo okazały się tłuszcze ogrzewane powyżej temp. 270°C. Nie wiadomo wobec tego, czy spożywany tłuszcz stapiany w domu nie jest odpowiedzialny w pewnym stopniu za wywoływanie raka przewodu pokarmowego.

Omówione dotychczas związki występują bądź to w produktach suchej destylacji węgla, bądź też zostały otrzymane wyłącznie na drodze syntetycznej. Z postępem badań nad sterydami stwierdzono, (Rozenheim i King 1932), że wiele związków naturalnych, jak kwasy żółciowe i hormony płciowe zawierają skondensowany układ pierścieniowy, podobny do układu zawar-

tego w węglowodorach rakotwórczych. Tak na przykład dehydronorcholan otrzymany przez Wieland'a i Schlichting'a z kwasu dezoksychołowego jest hydrowaną pochodną 1, 2-benzoantracenu i z niego w roku 1933 jednocześnie Wieland i Dane oraz Cook i Haslewood otrzymali przez odwodornienie selenem całkowicie aromatyczny węglowodór — 20-metylocholan-tren (X), który posiada dużą czynność rakotwórczą.



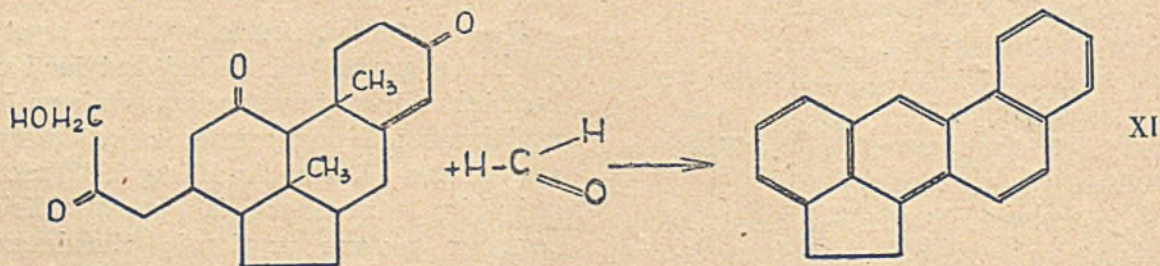
Budowa jego została potwierdzona przez syntezę (Fieser i Seligman 1935). Związek ten otrzymano również z kwasu cholowego, jak i przez pyrolityczną degradację pochodnych cholesterolu. Kwasy żółciowe i cholesterol należą do grupy sterydów, do których zaliczamy również hormony produkowane przez gruczoły płciowe i przez korę nadnerczy. Fakt, że sterydy, obecne w organizmie żywym, mogą być przeprowadzone metodami chemicznymi w czynny rakotwórczo węglowodór, nasunął przypuszczenie, że podobny proces może zachodzić w organizmie i że sterole, kwasy żółciowe, hormony rujotwórcze i hormon kory nadnerczy mogą w nienormalnym procesie metabolizmu ulegać degradacji, aż do substancji zdolnej do wywołania raka. Przemiana ta polegałaby na wytworzeniu nowego pierścienia, a tym samym na wytworzeniu układu wielopierścieniowego, charakterystycznego dla węglowodorów rakotwórczych.

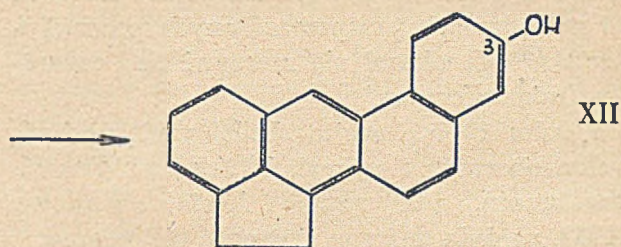
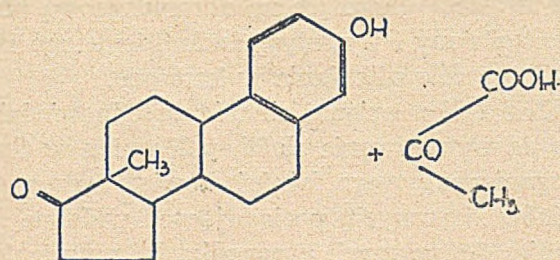
Potwierdzeniem powyższego poglądu było doświadczenie Ghinon'a i Kennaway'a wykazują-

ce, że wstrzyknięcie kwasu dezoksychołowego może być powodem powstawania nowotworów tkanki łącznej u myszy. Nie rozstrzygnięto jednak czy kwas dezoksychołowy jest czynny jako taki, czy też, co jest bardziej prawdopodobne — związkiem rakotwórczo-czynnym jest produkt jego metabolizmu.

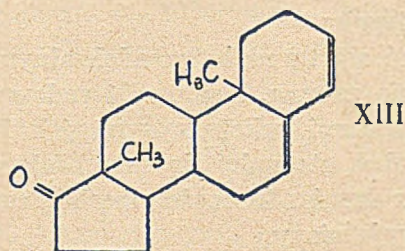
Sterydy jak i omówione produkty ich przemiany posiadają pierścienie hydrowane, co jak stwierdzono na związkach syntetycznych, wpły-

wa na zanik aktywności. Przemiany więc tych związków w substancje rakotwórcze związane być muszą z aromatyzacją pierścieni. Że taka możliwość metabolizmu *in vivo* istnieje, wskazuje występowanie ekwileniny — związku o charakterze hormonu żeńskiego, zawierającego dwa pierścienie aromatyczne. Układ ten powstaje najprawdopodobniej z bardziej uwodornionego układu cyklopentanofenantrenu. Jeżeli przyjąć słuszność tej hipotezy, wytworzenie substancji rakotwórczych w organizmach żywych mogłoby być powodem zaburzeń w metabolizmie sterydowym, który w normalnych warunkach prowadzi do wytworzenia substancji estrogennych lub hormonów kory nadnerczy. Według schematu Fieser'a (1941) połączenie ekwileniny z kwasem pyrogronowym (XII) lub dehydrokortikosteronu z aldehydem mrówkowym (XI) może prowadzić do układu zdolnego do cyklizacji z wytworzeniem dodatkowego pierścienia aromatycznego. Uwodornienie powstałego związku dałoby układ cholantrenowy.





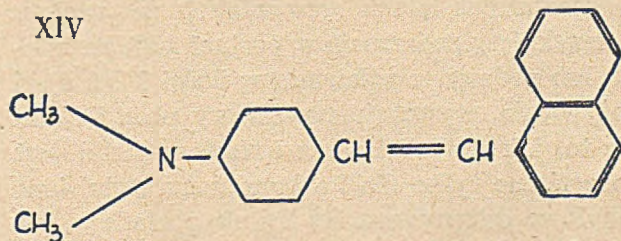
Ażeby jednak wytworzony związek wykazywał czynność rakotwórczą, należałoby usunąć z niego grupę OH przy C<sub>3</sub>, która, jak wiemy z badań nad steroidami, jest na ogół dosyć trwałą. Wyizolowany jednak z moczu samca z nowotworem nadnerczy  $\Delta$ -3,5-androstadien-17-on (XIII) nie posiadający charakterystycznej grupy hydroksylowej przy C<sub>3</sub>, wskazywałby na to, że w pewnych przemianach zachodzących *in vivo*, grupa hydroksylowa w położeniu 3 może być usunięta.



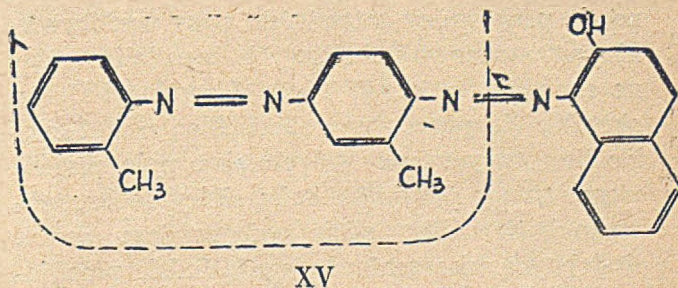
Potwierdzeniem hipotezy Fieser'a był zauważony przez Lacassagne'a (1937) fakt powstawania raka piersi u samców myszy po wstrzyknięciu hormonu rujotwórczego. Wiemy teraz, że występowanie raka piersi u myszy jest uwarunkowane przez szereg czynników i że działanie rakotwórcze estrogenów ograniczone jest tylko do tkanek, które są wrażliwe na ich fizjologiczne działanie, nie mniej jednak doświadczenie to było pierwszym, w którym rak został wywołany przez związek właściwy organizmowi żywemu. Zagadnieniem tym interesowali się Burrows i Hornihg i wywołali różne rodzaje nowotworów przy pomocy naturalnych i syntetycznych estrogenów. W związku z tymi badaniami ciekawy jest fakt, stwierdzony przez Cook'a i Dodds'a, że związki syntetyczne 5,6-cyklopentano — 1,2-benzoantracen i 3,4-benzopyren wykazują nie tylko czynność rakotwórczą, ale i słabe działanie estrogenne. Stwierdzenie tego faktu doprowadziło Dodds'a i Robinson'a do syntezy sztucznych estrogenów o dużej czynności rakotwórczej.

Nową grupę związków o charakterze rakotwórczym wykryto w wyniku badań nad sub-

stancjami hamującymi wzrost komórki. Zauważono, że wiele węglowodorów aromatycznych, które posiadały własności rakotwórcze, wykazywały również i własność hamowania wzrostu. Ponieważ własnością tą odznaczają się pochodne aminostilbenu, nasunęło się przypuszczenie, że mogą one również posiadać czynność rakotwórczą. Badania biologiczne potwierdziły jego słuszność, zwłaszcza w przypadku  $\alpha$  — (p-dwumetyloaminofenylo —  $\beta$  — ( $\alpha$ -naftylo)-etyleno). (XIV). Związki o tej budowie powodowały różne rodzaje nowotworów w różnych okolicach ciała, zarówno po iniekcjach, jak i po podawaniu w diecie. Stwierdzono przy tym, że warunkiem czynności jest obecność grupy aminowej w położeniu para względem mostka etylenowego, obecność dwóch wodorów nie podstawionych i konfiguracja *trans* mostka etylenowego oraz wolne położenie para w drugim pierścieniu aromatycznym.



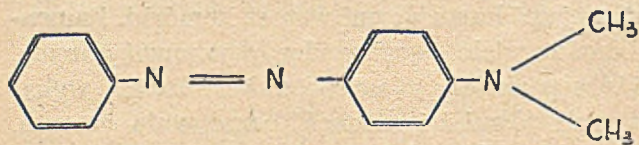
Zbliżoną budowę chemiczną do powyższych połączeń posiada grupa czynnych rakotwórczo barwników azowych. Już w roku 1906 Fischer opisał powstawanie nowotworów w uszach królika po zastrzyknięciu czerwieni purpurowej



(XV), a w kilka lat później Hayward (1909) wykazał, że czynną biologicznie częścią tego

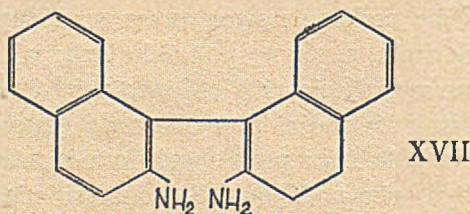
barwnika jest 4'-amino-2,3'-azotoluen. Związek ten w badaniach przeprowadzonych przez Yoshid'a (1934) okazał się rzeczywiście czynnikiem rakotwórczym.

W roku 1940 Kinoshita zbadał wiele pochodnych azobenzenu i wykrył, że 4-dwumetyloaminoazobenzen, tak zwana żółcień masłowa (XVI), posiada znaczną czynność biologiczną.



XVI

Według badań Cook'a i innych, azonaftaleny okazały się biologicznie nieczynne, natomiast wysoką czynnością odznaczają się produkty ich przemiany, a zwłaszcza 2,2'-dwuamino-1,1'-dwunaftyl (XVII).



XVII

Być może, że czynność biologiczna tego ostatniego spowodowana jest powstawaniem karbazoni w wyniku dezaminacji.

W ostatnich latach zauważono, że uretan, wstrzyknięty zwierzęciu w postaci 10% roztworu, lub podany w pokarmie w ilości 0,2% wagi pożywienia, wywołuje nowotwory płuc. Działanie to, jak zbadali Larsen i Heston (1945) jest specyficzne tylko dla karbaminianu etylu, inne alkyłowe estry własności tej nie posiadają, jak również zmniejsza się ono wybitnie w wyniku podstawienia jednego lub obu wodorów grupy aminowej.

Czynność rakotwórcza właściwa jest również związkom arsenu i niektórym pierwiastkom promieniotwórczym. Już dość dawno zauważono, że pracownicy zatrudnieni przy wydobywaniu rud arsenowo-kobaltowych, zapadali na różne choroby płuc. W 1879 Haerting i Hesse określili, że przyczyną schorzeń są nowotwory złośliwe, wywołane wdychaniem pyłu arsenowego. Częste przypadki raka skóry zaobserwowano w Kordobie, gdzie wodą zawiera arsen. Podobnym schorzeniom ulegają ludzie pracujący ze związkami arsenowymi lub zażywający przez długi okres czasu leki arsenowe. Działanie arsenu nie jest dokładnie wyjaśnione, może

on działać drażniąco na chromatynową część protoplazmy i wywoływać skutkiem tego zmianę procesów utleniania w komórce.

Nie tylko związki chemiczne odpowiedzialne są za wywoływanie złośliwych zmian w tkance organizmu żywego, istnieje bowiem szereg czynników fizycznych, posiadających podobne działanie. W pewnych przypadkach promienie ultrafioletowe, promienie X i promienie radowe okazały się czynnikami rakotwórczymi.

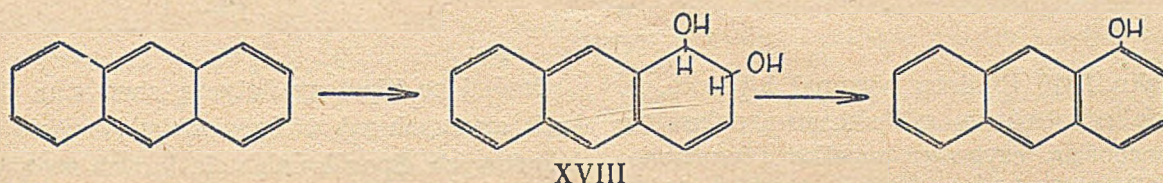
Obecnie liczne badania prowadzone są nad działaniem rakotwórczym pierwiastków radioaktywnych. Brues, Lisco i Finkel (1947) poddawali różne zwierzęta działaniu plutonu oraz różnych produktów rozpadu uranu. Stwierdzili oni, że radioaktywny Stront  $Sr^{90}$ , pluton  $Pu^{239}$  i cer-prazeodym  $Cr^{144}$   $Pr^{144}$  posiadają tendencję gromadzenia się w szkieletcie i wywoływania sarkomy kości. Zastrzyknięcie podskórne 1  $\mu$ g plutonu wywołuje fibrosarkomę w miejscu zastrzyku.

Wydać się tu może paradoksalnym fakt, że promienie gamma, rentgena i radowe zarówno są czynnikami rakotwórczymi jak i terapeutycznymi w stosunku do raka. Jak w jednym tak i w drugim kierunku mechanizm nie jest dotąd wyjaśniony.

Metabolizm związków rakotwórczych jest na ogół bardzo mało poznany. Jak większość związków, zawierających pierścienie aromatyczne, ulegają one przynajmniej w pewnej mierze reakcji hydroksylowania i są wydalane z ustroju w postaci rozpuszczalnych pochodnych fenolowych. Fakt, że ta sama substancja wywołuje nowotwory u jednego gatunku zwierząt, a nie wywołuje u drugiego, każe przypuszczać, że ulega ona w różnych organizmach różnym przemianom. Fenolowa grupa jest zwykle wprowadzana do pozycji  $\alpha$  rodnika naftalenowego lub do analogicznego położenia w bardziej złożonych węglowodorach, w których naftalen wchodzi w skład szkieletu cząsteczki. Ponieważ podstawienie grupą OH nie zachodzi w najbardziej czynnych położeniach mezo, nasuwa się przypuszczenie, że węglowodór łączy się najpierw z enzymem lub jakimś innym składnikiem komórki, np. kwasem askorbinowym lub puryną przez węgle 9, 10- tak, że tylko boczne łańcuchy zostają podatne do zaatakowania (Warren 1943, Weil — Malherbe 1946). Być może fenole te powstają poprzez stadium perhydroksylacji z wytworzeniem dwuhydroksydwuhydro związku lub diolu i następnego odwo-

dornienia z powstaniem fenolu. We wszystkich znanych przypadkach grupy wodorotlenowe wprowadzane są w takie położenia cząsteczki, w których występują dwa sąsiednie atomy wodoru, tak że proces tworzenia diolu i następne odwodornienie do fenolu jest bardzo prawdopodobny. Potwierdzeniem wyżej powiedzianego było zbadanie produktów metabolizmu antracenu.

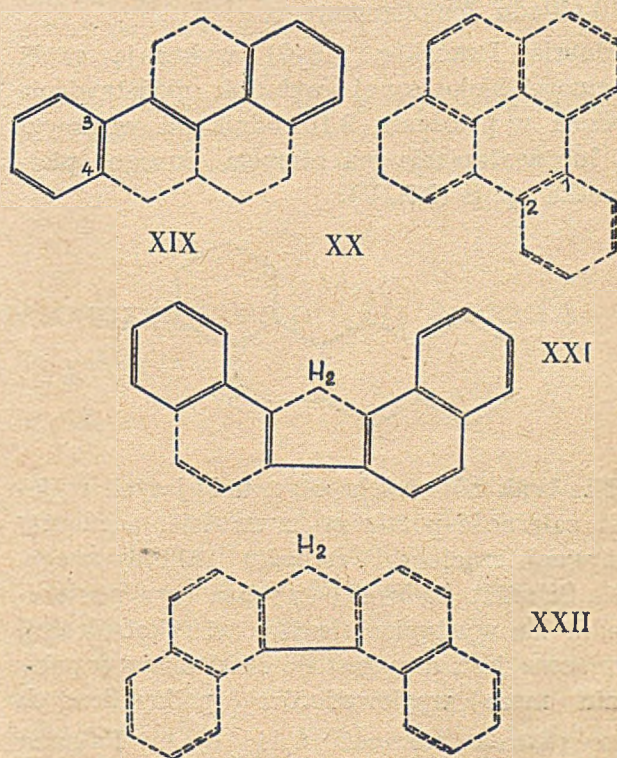
Po podawaniu antracenu królikom i szczurom, wyodrębniono z ich moczu diole i ich monoglukoronidy. Dalsze badania wykazały, że oba diole posiadały cis konfigurację i diol wyodrębniony z moczu królika był optycznie czynną mieszaniną formy d i l. Oba typy diolów łatwo ulegają odwodornieniu z wytworzeniem 1-hydroksy-antracenu (XVIII).



W związkach azowych wiązanie N-N zostaje rozerwane i produkty ulegają dalszym zmianom. Po podaniu dwuaminodwuzobenzenu wyodrębniono w moczu p-aminofenol, p-fenyldwuaminę oraz acylowe ich pochodne. Produkty metabolizmu aminostilbenów są analogiczne do produktów utleniania p-aminofenolu.

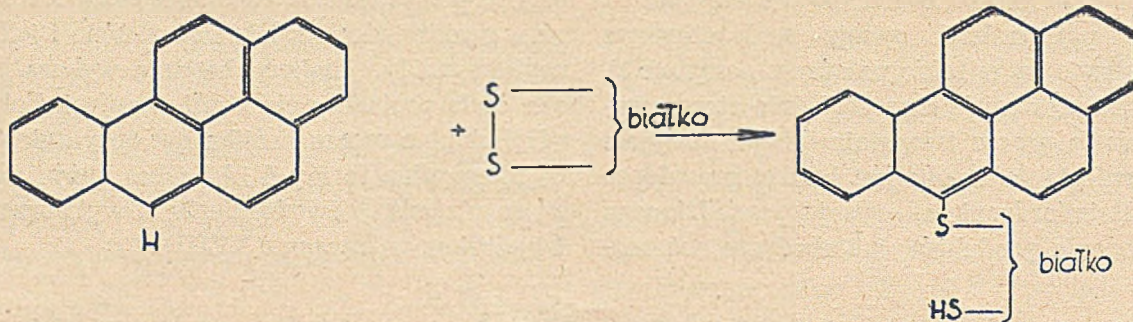
Z podanego krótkiego przeglądu substancji czynnych rakotwórczo wynika, że związki posiadające różną budowę chemiczną zdolne są do wywoływania chorobowych zmian w komórce, przy czym końcowy wynik biologiczny jest we wszystkich przypadkach jednakowy. Nasuwa się więc pytanie, czy istnieje jakaś wspólna własność wszystkich tych związków, która byłaby przyczyną ich czynności biologicznej i czy ta czynność posiada związek z budową cząsteczki. Barwy, Cook, Haslewood, Hieger, Kenaway (1935) uważają, że czynność rakotwórcza zależy od budowy związku oraz kształtu i rozmiarów cząsteczki. Podobną hipotezę wysuwa Bergmann (1942), kładąc szczególny nacisk na kształt i wymiar cząsteczki rakotwórczej. Według jego poglądu koniecznym warunkiem czynności, choć nie wystarczającym, jest geometryczna współzależność substancji działających rakotwórczo i receptora komórkowego, razem z którym wytwarzają strukturę rakotwórczą. Jako potwierdzenie poglądu autor wysuwa przykład izomerów benzopyrenu, z których 3,4-benzopyren (XIX) jest czynny, a 1,2-nieczynny (XX) i dwubenzofluorenu z których 1, 2, 7, 8- (XXI) jest czynny, a 3, 4, 5, 6- nieczynny (XXII).

Drugim warunkiem czynności biologicznej jest obecność w strukturze chemicznej związku mostka etylenowego, podstawionego arylami w położeniu trans. Hipoteza działania Bergmanna



nie obejmuje jednak wszystkich substancji rakotwórczych.

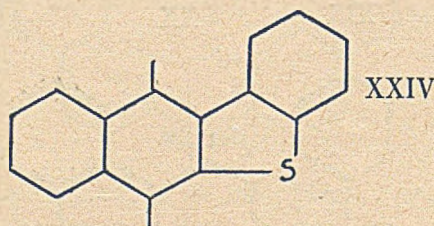
Według poglądu Fieser'a (1941) działanie biologiczne związane jest z chemiczną właściwością łatwego podstawienia węglowodorów rakotwórczych w położeniu mezo. Reakcje te Fieser uważa za pierwsze stadium czynności biologicznej. Specjalna łatwość podstawienia siarką in vitro nasuwa przypuszczenie możliwości następującego połączenia między węglowodorem rakotwórczym, a układem S-S cząsteczki białka. W wyniku reakcji następowaloby rozerwanie wiązania S-S i wytworzenie z jednej strony ugrupowania sulfhydrylowego, z drugiej przyłączenie węglowodoru rakotwórczego przez siarkę do cząsteczki białka. (XXIII).



XXIII

W roku 1946 Robison wysunął hipotezę, że działanie rakotwórcze związku uwarunkowane jest obecnością czynnego mostka fenantrenowego, tzn. podwójnego wiązania przy węglach 9,10-układu fenantrenowego.

Harris i Bradsher (1946) wykazują zanik czynności biologicznej wskutek podstawienia wodoru w położeniu 9,10-rodnikami węglowymi lub zastąpienie ich atomem innego pierwiastka np. S (XXIV).

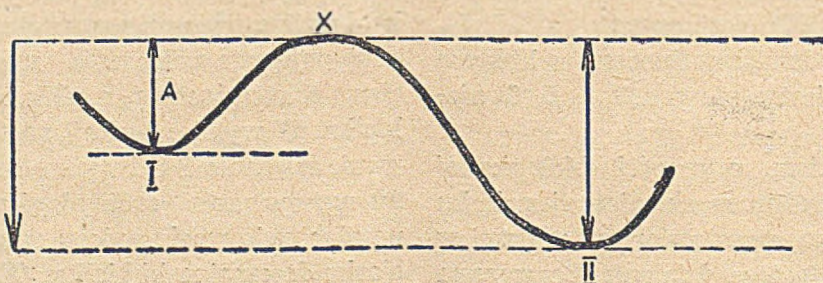


XXIV

Nie brak również hipotez, usiłujących wyjaśnić zależność pomiędzy czynnością, a energią aktywacji cząsteczki związku rakotwórczego. Otto Schmidt (1938/41) wyraża przypuszczenie, że dla wystąpienia czynności rakotwórczej, konieczne jest, aby gęstość elektronów w położeniu mezo węglowodorów policyklicznych przewyższała wartość  $0,44 e/\text{Å}^2$ . Pullman A. i B. (1946) z wyliczeń gęstości w różnych układach wielopierścieniowych węglowodorów, czynnych rakotwórczo doszli do wniosku, że czynność rakotwórcza związana jest z określoną gęstością elektronów w obszarze K, odpowiadającym mostkowi fenantrenowemu Robinsona, wyrażającą się liczbą nie mniejszą, niż 1,292 e.

Omówione hipotezy dotyczą chemizmu działania czynnych rakotwórczo układów wielopierścieniowych. Sposób działania innych związków rakotwórczych jak aminostilbenów, barwników azowych i uretanów nie jest dotychczas całkowicie wyjaśniony.

Ogólną hipotezą, zmierzającą do wyjaśnienia przyczyny powstawania raka i odnoszącą się do prawie wszystkich czynników rakotwórczych, jest hipoteza, oparta na zasadach mechaniki kwantowej. Według poglądu Schrödingera (1944) każdy najmniejszy układ posiada pewną oddzielną ilość energii. Przejście z jednego stanu do drugiego jest kwantowane. Jeżeli stan lub konfiguracja druga posiada większą energię, wówczas przy zmianie układ musi pobrać energię z zewnątrz. Do stanu niższego może on przechodzić spontanicznie, emitując nadmiar energii. O ile jednak dwie konfiguracje nie są bliskie sobie, wówczas przejście ze stanu o wyższej energii do stanu o niższej, nie zachodzi spontanicznie i może zajść tylko przez stan pośredni o energii większej, niż energia zarówno stanu początkowego, jak i końcowego. Przejście od komórki zdrowej o wyższym poziomie energetycznym do komórki rakowatej o niższym poziomie energetycznym następuje poprzez wyższy poziom energetyczny, na powstanie którego potrzebna jest pewna energia dostarczona z zewnątrz. Schematycznie przedstawiono to na poniższym rysunku: — prosta przerywana I oznacza stan stabilny komórki (normalny), pro-





sta II — poziom energetyczny komórki rakowatej.

Dla wywołania przejścia z poziomu I do poziomu II potrzebna jest energia „aktywacji“ A. Ilość energii mniejsza niż to minimum A, wywoływać będzie zmiany, które wrócą do stanu normalnego. Teoretycznie można sobie wyobrazić, że odwrotny proces przejścia od komórki złośliwej do normalnej może być przeprowadzony przez zastosowanie minimum energii większe od potrzebnego do przejścia z poziomu wyższego do niższego, o ile jednak większe — nie wiadomo. Promienie więc X, gamma, ultrafioletowe oraz związki chemiczne mogą być uważane jako źródła lub nośniki energii w takiej formie, która może łatwo wywierać wpływ na normalny wzrost komórki.

Ostatnie prace (Boylard i Weigert 1947) nad sposobem działania 3,4-benzopyrenu zdają się wskazywać, że czynnikiem rakotwórczym nie

jest sam węglowodór, ani jego produkty metabolizmu, lecz energia wyzwolana w czasie przemiany benzopyrenu odbywającej się w organizmie żywym.

#### Summary

A history of experimental carcinogenesis is reviewed. A great number of chemically different compounds such as: polycyclic hydrocarbons and their nitrogen and sulphur containing analogues, steroids, azo compounds derivatives of aminostilbene, urethane, arsenic and radioactive elements possess carcinogenic properties.

The views upon the relationship between the chemical structure of carcinogenic compounds and their biological activity are discussed.

A metabolism of carcinogenic compounds in animals and in human body is not yet known and it is treated very shortly.

#### Literatura

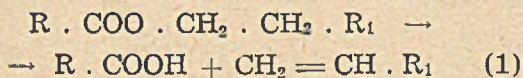
British Medical Bulletin: Chemical Carcinogenesis, vol. 4 No — 5 6. 1947.

Greenstein: Biochemistry of Carner, rok 1947.

## Otrzymywanie przemysłowe kwasów nienasyconych metodą Burnsa, Jonesa i Ritchie'go.

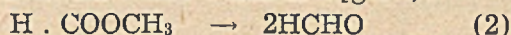
Stefan Chudzyński

W artykule niniejszym pragniemy zwrócić uwagę na metodę otrzymywania kwasów nienasyconych w pozycji  $\alpha$ , względnie ich pochodnych, budzącą obecnie duże zainteresowanie w USA, metodę wprawdzie już nie nową, lecz dopiero w ostatnich czasach gruntownie przepracowaną, tym zaś ciekawszą, że stanowi ona konsekwencję obszerniejszych uogólnień. U podstaw jej leżą badania Heintza (1854)<sup>17</sup>, rozwinięte następnie przez K r a f f t a (1883-6)<sup>19</sup>. Opierając się na obserwacjach własnych, oraz swych poprzedników, opracował K r a f f t ogólne zasady otrzymywania węglowodorów nienasyconych w pozycji  $\alpha$  na drodze pyrolizy estrów odpowiednich alkoholi:



Reakcja ta nie jest wyłączną, w wypadku jednak estrów cięższych kwasów i alkoholi stanowi reakcję główną. Rozpatrując estry w zależności od ciężaru cząsteczkowego ich składników, znajdujemy, że największe odchylenia od powyższego schematu wykazują mrówczany i estry metylowe. Mrówczan metylu rozkłada się

w temp. 1150° na dwie cząsteczki metanal, ten zaś z kolei na wodór i tlenek węgla<sup>18</sup>):

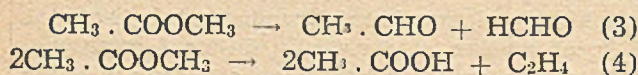


Szereg pochodnych mrówczanu metylu rozpada się w analogiczny sposób.

Ale już w produktach pyrolizy mrówczanu etylowego znajdujemy pewne ilości etylenu, ester zaś amyłowy rozkłada się wg. H u r d a najpierw na amylen i kwas mrówkowy i te dopiero ulegają dalszemu przekształceniu. Związki o wiązaniu podwójnym powstają najłatwiej z mrówczanów glikoli i alkantrioli. W ten sposób np. otrzymujemy alkohol allilowy z dwumrówczanu gliceryny z wydajnością ok. 45%<sup>20</sup>). Przekornie za to zachowują się estry takich alkoholi, jak mirycylowego, przez których pirogenację otrzymujemy triakontan zamiast węglowodoru nienasyconego.

Podczas pyrolizy octanów główna reakcja przebiega w kierunku powstawania węglowodorów o wiązaniu podwójnym, niezależnie od tego, czy będą to związki alifatyczne, czy cykliczne; np. hydrofenole przechodzą w węglowodory hydroaromatyczne, zawierające o jedno wiązanie podwójne więcej.

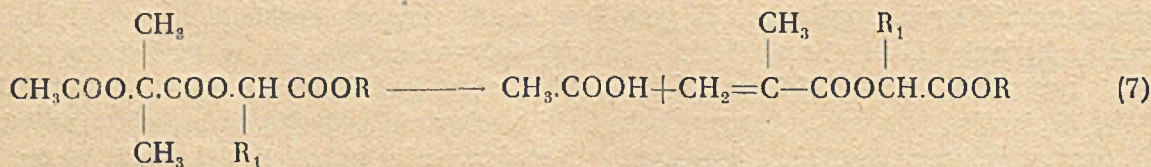
Wyjątek stanowi, jak zwykle, ester metylo-  
wy; niemniej nie znajdujemy tu zupełnego po-  
dobieństwa do reakcji mrówczanu, obok bowiem  
rozpadu na aldehydy: octowy i mrówkowy, ob-  
serwujemy powstawanie etylenu (1100°).



W toku prac podjętych po publikacji K r a f f t a, zakres zastosowania pyrolizy estrów do otrzymywania związków nienasyconych został znakomicie rozszerzony. Jednym z najciekawszych osiągnięć było opracowanie metody preparacji kwasów nienasyconych. Droga zdawała się być prosta, pierwsza udana próba była zasługą A n s c h ü t z a, który wraz z współpracownikami przeprowadził termiczny rozkład acetylowanych: cytrynianu etylowego<sup>1)</sup>, oraz bezwodnika jabłkowego<sup>2)</sup>, otrzymując w pierwszym wypadku ester etylowy kwasu akonitowego, w drugim — bezwodnik maleinowy obok kwasu octowego.

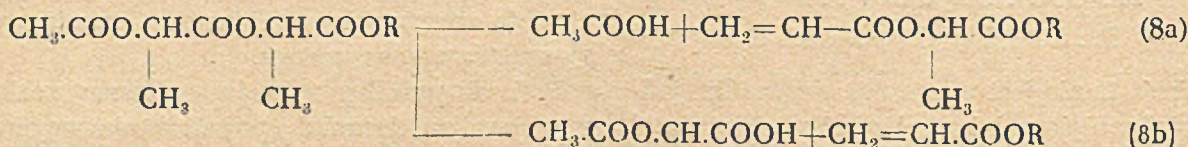
Dalsze jednak prace poszły nie w kierunku produkcji kwasów nienasyconych, ale aldehydów. B l a i s e<sup>3)</sup> opracował ogólną metodę skracania łańcucha kwasów na drodze pyro-  
genetycznego przekształcania  $\alpha$ -hydroksy-  
(lub acetoksy-) kwasów na aldehyd, uboższy o jeden węgiel i następnego utleniania go do kwasu (1904).

W wypadku użycia acetoksykwasów pracowa-  
wano w temp. rzędu 200—250°. Niemiejsze  
zainteresowanie wzbudziło otrzymanie z dobrą  
wydajnością (ponad 40%) diketenu przez roz-



gdzie R, oznacza wodór lub rodnik.

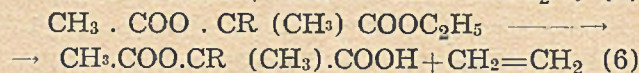
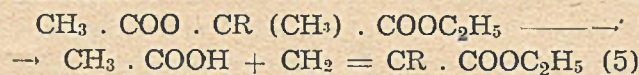
Jeśli reszta butyrylowa jest związana z kwa-  
sem glikolowym, produkty reakcji (7) - stano-  
wią z górą 80%, gdy w grę wchodzi kw. mle-



Acetoksy - laktylo - glikolan metylo-  
wy zachowuje się podobnie do pochodnych acetoksy-  
izobutyrylowych, ale wydajność kwasu octowe-

go nie przekracza 58%, co wskazuje na poważ-  
niejszy udział w procesie reakcji typu (8b).

W r. 1946 grupa badaczy z F i l a c h i o n e m  
na czele podjęła próby oznaczenia względnej  
trwałości grup estrowych na podwyższone tem-  
peratury. Jako materiał wyjściowy posłużyły  
bardziej skomplikowane estry: acetoksy - lak-  
tylo - mlekzany i acetoksy - butyrylo - glikolany  
metylu, zawierające po 3 wiązania estrowe. Na  
podstawie szeregu obserwacji stwierdzono, że  
zniszczeniu ulega przede wszystkim ta grupa  
estrowa, w której funkcję alkoholową posiada  
hydroksykwas (względnie alkyl) o największej  
ilości niepodstawionych wodorów przy wę-  
glach  $\beta$ ; istotnie pochodne acetoksy - izobuty-  
rylowe odszczepiają głównie kwas octowy:



Drugi proces przeważa w temperaturach  
wyższych, przy czym otrzymujemy nie wolne  
kwasy  $\alpha$  - acetoksy - karboksylowe, ale pro-  
dukty ich rozkładu (4). Zjawiska te badało kil-  
ku uczonych<sup>13,14,28)</sup>, lecz poszukując raczej in-  
formacji praktycznych, zaniedbywali nie tylko  
stronę fizyko - chemiczną zagadnienia, ale do-  
kładniej nie analizowali produktów pyrogena-  
cji.

W r. 1946 grupa badaczy z F i l a c h i o n e m  
na czele podjęła próby oznaczenia względnej  
trwałości grup estrowych na podwyższone tem-  
peratury. Jako materiał wyjściowy posłużyły  
bardziej skomplikowane estry: acetoksy - lak-  
tylo - mlekzany i acetoksy - butyrylo - glikolany  
metylu, zawierające po 3 wiązania estrowe. Na  
podstawie szeregu obserwacji stwierdzono, że  
zniszczeniu ulega przede wszystkim ta grupa  
estrowa, w której funkcję alkoholową posiada  
hydroksykwas (względnie alkyl) o największej  
ilości niepodstawionych wodorów przy wę-  
glach  $\beta$ ; istotnie pochodne acetoksy - izobuty-  
rylowe odszczepiają głównie kwas octowy:

kowy -- już nie więcej jak 65%, ester nato-  
miast acetoksy - laktylo - mlekowy daje tylko  
17%-ową wydajność kwasu octowego przy 52%  
akrylowego.

go nie przekracza 58%, co wskazuje na poważ-  
niejszy udział w procesie reakcji typu (8b).

<sup>\*)</sup> Imperial Chem. Industries Ltd.

Dla lepszej orientacji cytujemy zestawienia zaczerpnięte ze wspomnianej pracy Filachione'a; liczby pod wiązaniami estrowymi

I. $\text{CH}_3\text{COO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COO}.\text{CH}_2.\text{COOCH}_3$	acetylo-mleczan glikolanu metylu
3 (53%)                      O      O	
II. $\text{CH}_3\text{COO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COOCH}_3$	acetylo-mleczan mleczanu metylu
3 (17%)                      3 (52%)      O	
III. $\text{CH}_3\text{COO}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COO}.\text{CH}_2.\text{COOCH}_3$	acetylo-izomaślan glikolanu metylu
6 (81%)                      O      O	
IV. $\text{CH}_3\text{COO}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COOCH}_3$	acetylo-izomaślan mleczanu metylu
6 (65%)                      3 (8%)      O	
V. $\text{CH}_3\text{COO}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COO}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COO}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	acetylo-izomaślan mleczanu etylu
6 (58%)                      3 (4%)    3 (3%)	

Istotnie więc w wypadkach, w których stwierdzamy wybitną przewagę ilościową wodorów węgla  $\beta$  jednych rodników nad pozostałymi obserwujemy tendencję do przerywania opisanego wyżej wiązania. Skrajnym przypadkiem są pochodne kwasu glikolowego, nie posiadającego węgla  $\beta$  (I i III). Gdy natomiast węgle te są jednakowo w obu składnikach uwodornione (II), nie mamy do czynienia z mniej więcej jednakowym stopniem rozpadu obu wiązań, ale odszczepianie kw. octowego spada do roli reakcji podrzędnej i wytłumaczenie zjawiska wymaga dodatkowego założenia.

Spostrzeżono następnie, że reakcja (5) przebiega tym trudniej, im cięższy alkohol jest użyty do estryfikacji. Porównajmy np. 90%-wą wydajność akrylanu metylu z 15 — 20%-wą estru butylowego podczas pyrolizy odpowiednich acetoksy - propionianów (acetylomleczanów).

Najlepsze rezultaty daje pyroliza estrów metylowych i benzylowych ze względu na wysoką odporność obu tych rodników na działanie wysokich temperatur. Poddając pirogenacji acetoksypropioniany i -izomaślany, Burns otrzymał estry odpowiednich kwasów nienasyconych z wydajnością 88 i 92% dla estru metylowego, 75% zaś i 89% dla benzylowego (4, 5).

W zgodzie więc z poglądem Hurda<sup>18)</sup>, że estry wyższych alkoholi „zwykłych“ kwasów w większym stopniu reagują wg. równania (1), pozostaje spostrzeżenie, iż kwas acetoksyizomasłowy dostarcza nam więcej kwasu nienasyconego niż acetoksy - propionowy (acetylo-mlekowy).

Aczkolwiek ze względów praktycznych interesowano się głównie kwasami acetoksyowymi, jednakże nie pominięto w badaniach innych acy-

podają ilość wodorów przy węglu  $\beta$ , liczby w nawiasach — procent rozpadu danego wiązania:

loksy - kwasów, podobnie jak nie zaniebano innych poza estrami pochodnych.

Już w pierwszych patentach Imperial Chem. Industries Ltd.<sup>26)</sup> podawano jako możliwe środki acylujące: kw. octowy, węglowy, ftalowy, takie kwasy mineralne, jak:  $\text{H}_2\text{SO}_3$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; większe zainteresowanie budziły też produkty reakcji grupy wodorotlenowej hydroksykwasu z kwaśnym ftalanem metylu, chlorkami benzylu lub karbonylu.

Tą samą wreszcie metodą otrzymujemy nitryle kwasów nienasyconych z nityrłów lub amin kwasowych acetoksykwasów<sup>4,16,26,27)</sup>.

Odkrycie Burnsa było z tego względu interesujące, że, o ile z  $\beta$  — hydroksykwasów łatwo otrzymywano związki nienasycone, to duże trudności przedstawiało wykorzystanie do tego samego celu, częstokroć łatwiej dostępnych kwasów  $\alpha$  — hydroksyloowych, np. kw. mlekowego.

Istotę zagadnienia stanowiło opracowanie ekonomicznej metody acylowania  $\alpha$  — alkoholokwasów. Historyczne sposoby, datujące się z połowy ubiegłego stulecia, oparte na chlorku acetylu, były zbyt kosztowne. Niepożądanym, a możliwym do uniknięcia wydawało się nawet stosowanie bezwodnika octowego, mniej ze względu na koszt, więcej z powodu trudności związanych z jego regeneracją<sup>12)</sup>.

W poszukiwaniu najbardziej opłacalnej metody przedsięwzięto próby z najtańszymi surowcami, jakimi były: kwasy mlekowy i octowy, oraz ich estry. Istniały bowiem 2 zasadnicze możliwości rozwiązania problemu: acylowanie estrów hydroksykwasów lub przejście z wolnego  $\alpha$  — alkoholokwasu w jedno lub dwustopniowej reakcji do estru acyloksykwasu.

Pierwszy szereg metod zawiódł, gdyż, niestety, głównym produktem reakcji był nie ester acetoksyłowy, a octowy, kwas zaś mlekowy uwalniał się<sup>12)</sup>.

Odwrotny sposób postępowania zastosował Rehberg, estryfikując pod ciśnieniem kwas mlekowy octanem metylu. Otrzymał jednak tylko 28% atoksypropionianu, za to znacznie większe ilości mleczanu metylu. Metodę tę udoskonalili następnie Filachione i Fisher<sup>11)</sup>, stosując 4-godzinne ogrzewanie pod ciśnieniem w temp. 100°—150° wobec takich katalizatorów, jak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> itp. Dodajmy, że jeszcze w r. 1929, w czasach, gdy kwasy acyloksy-karboksyłowe nie budziły większego zainteresowania, opracował Powers metodę acylowania hydroksykwasów przez ogrzewanie ich z octanem metylu, również z dodatkiem kwasu nieorganicznego, pod chłodnicą zwrotną, otrzymując z wydajnością 60—75% takie acetylowane kwasy, względnie ich estry, jak acetylo - mleczan i -rycynian etylowy<sup>23)</sup>.

Filachione i Fisher większą uwagę zwrócili na opracowanie sposobu dwustopniowej preparacji estrów. Kwas acetoksy - propionowy otrzymywali dwojako. Jedna metoda polegała na 4—8-godzinnym ogrzewaniu kwasu octowego, nasyconego HCl i zawierającego 11% bezwodnika, z kwasem mlekowym, po czym całość pozostawiano w spokoju na 6 dni i wreszcie oddestylowywano kwas acetylmlekowy pod próżnią<sup>10)</sup>. Wg drugiej metody z mieszaniny obu kwasów, zawierającej nieco H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odpędzano azeotropowo wodę benzenem. O zakończeniu reakcji świadczyła ilość oddestylowanej wody — mol na mol użytego kwasu mlekowego<sup>12)</sup>.

Wydajność w obu wypadkach wynosiła około 80%.

Zdaniem samych autorów metoda ta kalkuluje się nieco drożej, niż w wypadku użycia bezwodnika octowego.

Claborn i Smith opisali metodę acetylowania hydroksykwasu niewielkim nadmiarem (ok. 3%) nieoczyszczonego ketenu wobec małych ilości H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Reakcja jest egzotermiczna i przebiega samorzutnie. Po 12 godzinach jest ukończona. Wydajność powyżej 95%<sup>7)</sup>.

Fein i Fisher<sup>8)</sup> w parę lat później przeprowadzili ciągłą syntezę acetoksykwasu z kw. mlekowego i ketenu w przeciwnym kierunku, w temp. 50°, bez katalizatora. Wydajność 90%.

Hagemeyer<sup>10)</sup> udoskonalili dalej ten pomysł, łącząc w jednym procesie acetylowanie i pyrolizę. Z estrów, nitryłów i amin kwasowych otrzymywał on tą drogą estry i nitryle kwasów nienasyconych.

Estryfikację acetoksykwasów prowadzi Filachione<sup>9,12)</sup>, w aparaturze, opracowanej do produkcji mleczanu metylu<sup>9)</sup>. Pewne komplikacje powoduje mniejsza lotność acetoksypropionianu metylowego, wskutek czego ostateczne rozwiązanie jest nieco odmienne. Najprostsze polega na utrzymaniu reaktora w temp. powyżej 108°, albo też pracujemy pod ciśnieniem zmniejszonym do ok. 100 mm i w temp. 85°. W obu przypadkach powstający ester destyluje całkowicie wraz z nadmiarem alkoholu.

Jeśli nie stosujemy próżni, ogrzewamy zaś tylko płaszczem wodnym — znaczna część estru splywa w dół reaktora, zaopatrzonego w odpowiednie urządzenie odpływowe. Wydajność w drugim wypadku jest nieco wyższa—80—90% w porównaniu z metodą próżniową (70—75%).

Warunki pyrolizy estrów badali głównie Fisher<sup>14)</sup> i Smith<sup>28)</sup>, obserwując wpływ temperatury, kontaktu i czasu przebywania substratów w pasie reakcji na wydajność kwasów nienasyconych. Pracując z acetoksypropionianem metylu, znaleźli oni, że w ogólności granice temperatur w których proces przebiega w pożądanym kierunku są zależne od materiału aparatury, działającego b. często katalitycznie, a więc ujemnie wpływa glin, nikiel, stop Monel'a, krzemionka, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, glinki palone itd., w których obecności przeważa reakcja (6), nawet w temp. 400°.

Materiały szkliste: szkło (Pyrex), kwarc są obojętne; dobierając inne warunki osiągamy wydajność reakcji głównej ok. 80%.

Wyraźnie pozytywny wpływ na kierunek reakcji ma stal nierdzewna (8% Ni) i chromowa (4—6% Cr), nie tyle w sensie zwiększenia wydajności, ile ze względu na prawie zupełną eliminację reakcji ubocznych.

Jest to tym ciekawsze, że czysty nikiel działa wybitnie rozkładowo, podobnie jak żelazo, choć w mniejszym stopniu. To ostatnie pracuje zadowalająco w temp. poniżej 575°, pokrywając się powoli nalotem koksu. W miarę narastania tego ostatniego własności katalityczne żelaza ulegają zmianie w kierunku usprawniania procesu tworzenia się węglowodorów nienasyconych. Usunięcie osadu węglowego przywraca

żelazu jego pierwotne własności. Żelazo ogrzanej powyżej 575° ma również zdolność katalizowania reakcji ubocznej. Cecha ta nie ginie z obniżeniem temperatury, usuwa ją dopiero przedmuchanie reaktora parą wodną. 2%-wy jej dodatek do par estru chroni powierzchnię reaktora od zmian własności katalitycznych i obniża udział reakcji ubocznej, ale zmniejsza też stopień przemiany substratów. Wpływ pary wodnej ustaje powyżej 600°; po ok. półgodzinnym utrzymywaniu aparatury w tej temperaturze występują ponownie zmiany w kierunku katalizy.

Granice temperatur, w których przebiega reakcja, wynoszą dla estru metylowego 400 — 600°; każdej temperaturze odpowiada pewna optymalna szybkość przepływu par i odwrotnie. Przekroczenie optimum przynosi już niewielką poprawę wydajności.

Już odkrywcy procesu opracowali warunki technicznego jego wykorzystania<sup>26,27</sup> i zastrzeżli je patentami w Anglii (1935) i USA (1936). Dalsze publikacje na ten temat ukazywały się już tylko w USA.

W laboratoriach podległych Sekretariatowi Rolnictwa USA opracowali Ratchford i Fisher (współpracownik Filachione'a) metodę pyrogenacji acetoksypropionianu metylu, stanowiącą ukoronowanie całej pracy Filachione'a — oczyszczania kwasu mlekowego, przez jego acetylowanie i estryfikację acetoksykwasu, do rozkładu termicznego tego ostatniego<sup>24</sup>).

W przeciwieństwie do patentów Burns'a amerykańscy uczeni prowadzą pyrolizę pod ciśnieniem 3 — 60 atm., dzięki czemu mogą stosować zarówno gotowy ester, jak i mieszaninę mleczanu metylu z bezwodnikiem octowym. Ten ostatni wariant stanowi już pewne odchylenie od wytyczonego przez Filachione'a programu, usiłującego znaleźć sposób postępowania, wykluczający użycie bezwodnika octowego, a przynajmniej ograniczenie jego zawartości do małej części mieszaniny acetylującej.

Również na bezwodniku octowym jest oparta metoda Weissberga i Stimpsona<sup>29</sup>).

Równocząsteczkowa mieszanina bezwodnika z mleczanem metylu zawierająca nieco H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, płynie przez ogrzewany do 100 — 140° reaktor rurowy, z którego, bez oczyszczania, jest przestrzykiwana do aparatury krakingowej, pracu-

jącej w temperaturze 625 — 675° na kontakcie z mosiądzu czerwonego. Czas reakcji — krótszy niż w metodach wyżej opisanych (1 — 2 sek.).

Opisaną drogą można otrzymywać dowolne kwasy nienasycone w pozycji  $\alpha$ , w Stanach Zjednoczonych jednak zwrócono największą uwagę na produkcję kwasu akrylowego, mimo istnienia innych sposobów jego wytwarzania (z cjanohydryny etylenowej, przez utlenianie akroleiny), a zwłaszcza ciekawej syntezy R e p p e ' g o.

Główną przyczyną były, zdaje się, względy ekonomiczne, surowcem bowiem w opisanych metodach jest kwas mlekowy, otrzymywany w USA z laktozy. Wg. obliczeń Smitha<sup>28</sup>) połowa laktozy stanowi w USA materiał odpadkowy w postaci serwatki, w ilości 1,2 milj. t. czystego cukru. Wydajność kwasu z laktozy wynosi ok. 95%, tymczasem roczne zużycie kw. mlekowego w USA w r. 1942 nie przekraczało 2.500 t. wszystkich jakości oraz 120 t. kwasu „plastic grade“, częściowo importowanego. Nic więc dziwnego, że pracom nad możliwością nowego a intratnego zastosowania kwasu mlekowego patronował Sekr. Rolnictwa i że przeważna część prac i patentów stanowi jego własność.

#### Summary

A method for the preparation of the derivatives of  $\alpha$  unsaturated acids from the corresponding hydroxyderivatives is described. The intermediate products can be also isolated by this method.

#### Literatura

1. Anschütz i Klingensmass. — Ber. 18, 1954 (1885).
2. Anschütz i Bennert — „Liebig's Ann.“ 254, 167 (1889).
3. Blaise — „Compt. Rend.“ 138, 697 (1904).
4. Burns, Jones, Ritchie — J. C. S. 1935, 400.
5. Burns, Jones, Ritchie — J. C. S. 1935, 714.
6. Chudzyński — Przemysł Chem.
7. Claborn, Smith — J. A. C. S. 61, 2797 (1940).
8. Fein, Fischer — „Ind. Eng. Chem.“ 36, 235 (1944).
9. Filachione — U. S. P. 2.402.129.
10. Filachione, Fisher — U. S. P. 2.399.595.
11. Filachione, Fischer — U. S. P. 2.402.129.
12. Filachione, Fisher — „Ind. Eng. Chem.“ 36, 472, (1944).
13. Filachione, Lengel, Fischer — J. A. C. S. 68, 330 (1946).
14. Fisher i inni — „Ind. Eng. Chem.“ 36, 229 (1944).
15. Grignard — „Traité de Chimie Organique“, XI, (1945).

16. Hagemeyer — U. S. P. 2,417,748.
17. Heintz — „Pogendorffs Ann.“ 93, 536, (1854).
18. HURD — „Pyrolysis of Carbon Compounds“ 1929.
19. Krafft — Ber. 16, 3018 (1883).
20. Org. Syntheses. I, 42.
21. Ott. — Ber. 47, 3291 (1914)
22. Ott, Schmidt — Ber. 55, 2126 (1922).
23. Powers — U. S. P. 1,927,295 (1929/33).
24. Ratchford, Fischer — U. S. P. 2, 408, 177.
25. Hehberg — „Ind. Eng. Chem.“ 36, 469 (1944).
26. Ritchie, Jones, Burns — E. P. 424, 885.
27. Ritchie, Jones, Burns — U. S. P. 2, 183, 357.
28. Smith — „Ind. Eng. Chem.“ 34, 473 (1942).
29. Weissberg, Stimpson — U. S. P. 2,442,716 (1948).

## Mocznikowo-formaldehydowy klej „Ibelit“ produkcji krajowej

Inż. M. Formanowicz

Przemysł drzewny rozróżnia dwa zasadnicze typy klejów:

- I. Kleje wiążące na gorąco, stosowane w masowej produkcji jednorodnych półfabrykatów, takich jak sklejkki, płyty stolarskie.
- II. Kleje wiążące na zimno, stosowane do łączenia konstrukcji drewnianych, takich jak samoloty, łodzie, meble.

Jeśli chodzi o kleje drugiego typu, to najstarszym z nich, był niewątpliwie klej pochodzenia zwierzęcego skórnym lub kostnym. Klej ten, odznaczający się dużą wytrzymałością w normalnych warunkach wilgotnościowych, zawodził całkowicie, gdy od kleju wymagano wodoodporności. Wprowadzony w końcu ubiegłego stulecia na szerszą skalę klej kaazeinowy był bardziej wodoodporny. Obydwa jednak kleje cechowała mała odporność na działanie pleśni i grzybów. Dlatego też konstruktorzy samolotów, zastępując coraz częściej w samolotach lekkie metale drewnem, zmuszali przemysł chemiczny do szukania nowych klejów wiążących na zimno, któreby były wolne od wspomnianych wad, t. j. były całkowicie wodoodporne oraz niewrażliwe na ataki ze strony drobnoustrojów. W poszukiwaniu nowych, lepszych spoiw do drewna, niemiecki przemysł chemiczny — firma I. G. Farbenindustrie — około roku 1930 wyprodukował klej syntetyczny, wiążący na zimno, pod nazwą Kaurit, należący do grupy żywic sztucznych mocznikowo-formaldehydowych.

Połączenie mocznika z formaldehydem daje przez odpowiednią kondensację klej syntetyczny w wodzie nierozpuszczalny i niewrażliwy na działanie pleśni. Przy wyrobie tego kleju przebiega proces kondensacji w pewnym określonym okresie, kiedy to powstająca żywica jest

jeszcze w wodzie praktycznie rozpuszczalna. W tym stanie rozprowadza się klej między konsumentów i to o konsystencji płynnej, sproszkowanej lub w postaci błony klejowej. Przy sklejeniu należy przerwany proces kondensacji kleju doprowadzić do końca, przez zastosowanie odpowiednich katalizatorów.

Kaurit pierwszy z klejów mocznikowo-formaldehydowych rozpowszechnił się w bardzo krótkim czasie, nie tylko na terenie samych Niemiec, lecz również szeroko zagranicą. Stany Zjednoczone bowiem oraz Anglia zaczęły produkcję kleju tego typu dopiero w kilka lat później, około roku 1935. Klej Kaurit, dzięki wprowadzeniu katalizatorów działających w różnej temperaturze, znalazł zastosowanie we wszystkich gałęziach przemysłu drzewnego, jak np. w fabrykach sklejek, mebli, warsztatach samolotowych itp.

Do krajów importujących przed wojną Kaurit należała również Polska, która zaczęła go sprowadzać w roku 1937. Niespotykana dotychczas u innych klejów wiążących na zimno wodoodporność sprawiła, że klej ten znajdował coraz szersze zastosowanie w przemyśle drzewnym. W okresie okupacji w Polsce stosowano Kaurit na szeroką skalę, co przyczyniło się do tego, że przemysł drzewny jak i rzemiosło nastawiło się na masowe zużycie tego kleju. Bezpośrednio po wojnie w latach 1945/46, korzystał przemysł polski ze stosunkowo dużych zapasów Kauritu, lecz zapasy te — rzecz jasna — gwałtownie kurczyły się. Powstawała więc luka, której nie mogły wypełnić kleje kazeinowe czy glutynowe. Rozwiązanie problemu znalezienia kleju odpowiadającego niemieckiemu Kauritowi powierzyło Ministerstwo Leśnictwa, mając na myśli podległy sobie przemysł drzewny, Instytutowi Badawczemu Leśnictwa. Rozwiązanie tego zagadnienia w formie wypracowania optimum

składu surowców oraz przebiegu procesu kondensacji przystosowanego do masowej produkcji zostało dokonane w roku 1947 przez Mgr. Franciszka Gajowczyka, adiunkta Stacji Doświadczalnej tegoż Instytutu. Klej otrzymał nazwę „I b e l i t” od skrótu I. B. L. — Instytut Badawczy Leśnictwa.

### I. Charakterystyka kleju

Chcąc scharakteryzować klej Ibelit pod względem jego przydatności w przemyśle drzewnym, poznać musimy:

- A. Optymalne warunki użycia kleju.
- B. Własności gotowej spoiny klejowej.

Artykuł niniejszy ma na celu przedstawienie tych cech w oparciu o badania przeprowadzone przez autora w wyżej wymienionej Stacji Doświadczalnej.

Moc kleju we wszystkich doświadczeniach oznaczono przez badanie wytrzymałości na ścięcie spoiny klejowej, używając próbek z drewna jesionowego, o wymiarach odpowiadających normom wprowadzonym przez Instytut Techniczny Lotnictwa dla klejów wiążących na zimno \*).

#### A. Warunki użycia kleju.

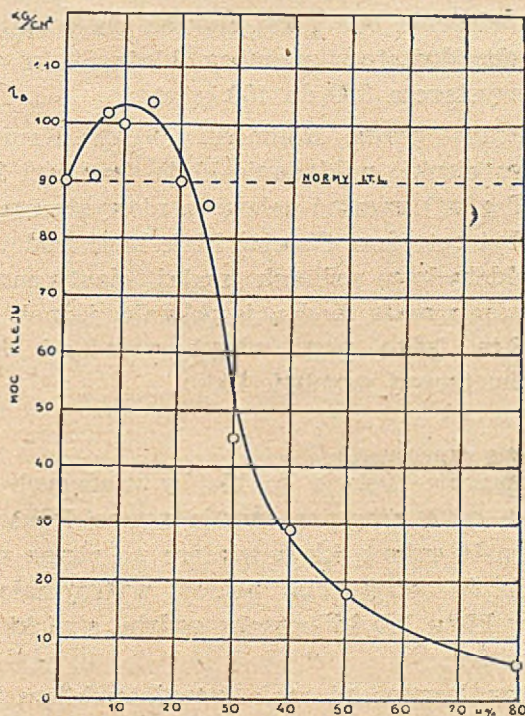
##### 1. Wilgotność drewna

Wiadomo, że moc spoiny klejowej jest zależna od wilgotności drewna, przy której następowało sklejenie. Im skala dopuszczalnych wilgotności drewna będzie szersza, tym praktyczniejsze, a zarazem ekonomiczniejsze będzie znaczenie kleju. Badania przeprowadzone dla ustalenia o p t y m a l n e j wilgotności drewna dla kleju Ibelit wykazały, że:

- a) m a k s i m u m wartości mocy osiąga klej przy wilgotności drewna w granicach 7 do 15%,
- b) w przedziałach 0 — 7% i 15 — 20% wilgotności drewna moc kleju przybiera wartości niższe od maksymalnych, jednak leżące powyżej norm ustalonych przez I. T. L.\*),
- c) dopuszczalna granica wilgotności drewna, przy której osiągnąć można wystarczającą moc spoiny klejowej, leży w przedziale 0 — 20%.

Należy zaznaczyć, że zbyt duża wilgotność

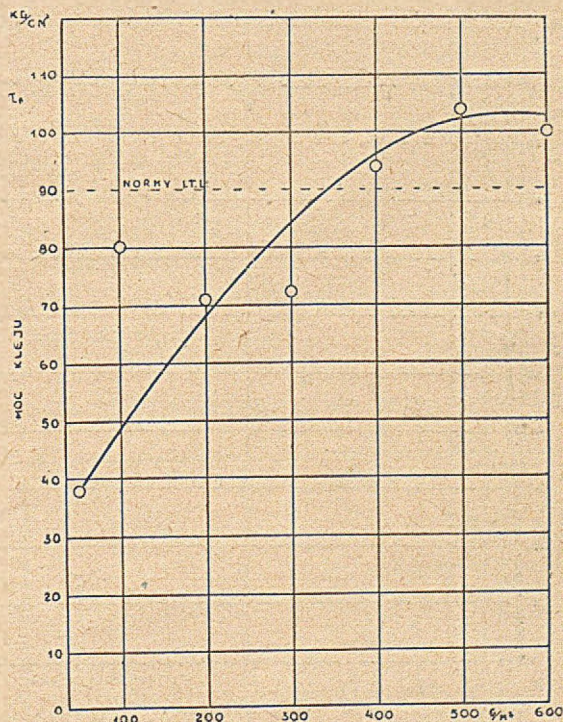
drewna powoduje nadmierne rozcieńczenie nałożonego kleju, przez co klej dyfunduje w głąb drewna uniemożliwiając tym samym normalne sklejenie. Wpływ wilgotności drewna na moc kleju Ibelit przedstawiono na wykresie nr 1.



WYKRES 1 WPŁYW WILGOTNOŚCI DREWNA NA CHWILĘ NAKŁADANIA KLEJU NA MOC KLEJU IBELIT

##### 2. Ilość nałożonego kleju

Badania przeprowadzone nad wpływem ilości nałożonego kleju Ibelit na jego moc, a



WYKRES 2 WPŁYW ILOŚCI NAKŁADANEGO KLEJU NA MOC KLEJU IBELIT

\*) Normy I. T. L. dla klejów nr 1 K 1

zobrazowane na wykresie nr 2 wykazały, że:

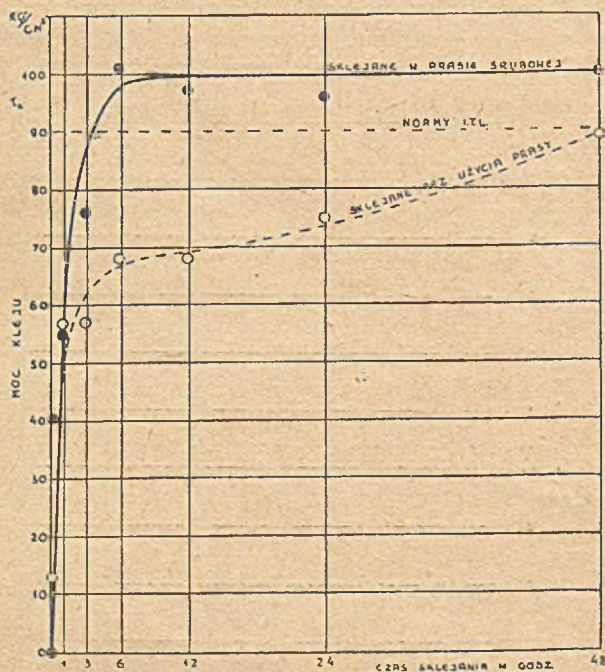
- ze wzrostem ilości nałożonego kleju, moc spoiny klejowej wzrasta do pewnej granicy,
- maksimum mocy osiąga klej przy ilości nałożenia 500 g/m<sup>2</sup>, chociaż dla osiągnięcia dostatecznej mocy kleju 90 kg/cm<sup>2</sup> wystarcza 350 do 400 g/m<sup>2</sup>.

Zalecane przez Kollmanna \*\*) dla Kauritu całkiem cienkie nakładanie kleju (w ilości 130 — 180 g/m<sup>2</sup>) uważać należy za niewystarczające i zbyt ostrożne. Chociaż kleje karbamidowo-formaldehydowe wskutek małej elastyczności krzepnięcia mają tendencję pęknięcia, jednak zachodzi to tylko przy zbyt grubej, kilkomicrometrowej warstwie kleju.

### 3. Czas prasowania

W przeciwieństwie do klejów wiążących na gorąco, gdzie czas prasowania wynosi kilka do kilkunastu minut, kleje wiążące na zimno wymagają do osiągnięcia pełnej wytrzymałości spoiny kilku lub kilkunastu godzin, a niekiedy i kilku dni.

T. zw. krzywa wiązania, przedstawiająca zależność mocy kleju od czasu prasowania, doskonale charakteryzuje własności wiążące kleju. Im krzywa ta w pierwszej fazie wzrasta gwałtowniej, tym spoina klejona w krótszym czasie osiągnie na tyle dostateczną moc, aby sklejać



WYKRES 3 WPLYW CZASU PRASOWANIA CIŚNIENIA NA MOC KLEJU IBELIT

materiał mógł być poddany dalszej obróbce. Z krzywej łączenia dla Ibelitu przedstawionej na wykresie 3 widzimy, że:

- spoina klejowa Ibelinu osiąga po 6 godzinach prasowania wystarczającą wytrzymałość na ścięcie około 100 kg/cm<sup>2</sup>,
- przedłużanie czasu prasowania wpływa nieznacznie na zwiększenie mocy kleju i to tylko do pewnej granicy, po czym dalszy wzrost czasu prasowania pozostaje bez wpływu na zwiększenie mocy kleju.

### 4. Ciśnienie prasowania

Stosowanie ciśnienia, łatwe o ile chodzi o klejenie elementów o powierzchniach płaskich (sklejki), komplikuje się bardzo w wypadku klejenia części konstrukcyjnych o powierzchniach krzywych, lub w wypadku niemożności zastosowania ciśnienia ze względów technicznych (naprawy części samolotów, szybowców).

Badania przeprowadzone nad zachowaniem się kleju Ibelit w przypadku stosowania ciśnienia pras śrubowych jak i w przypadku klejenia bez ciśnienia przedstawiono na wykresie 3.

Z wykresu tego widać, że:

- wytrzymałość spoiny klejowej przy klejeniu bez ciśnienia jest o ca 20% niższa od pełnowartościowej spoiny uzyskanej przy sklejeniu pod ciśnieniem.
- moc spoiny klejowej uzyskana bez ciśnienia wynosi 89 kg/cm<sup>2</sup>, co odpowiada, z małą tylko różnicą 1 kg/cm<sup>2</sup>, normom wyznaczonym przez I. T. L.
- proces łączenia spoiny klejowej bez zastosowania ciśnienia przedłuża się dla osiągnięcia maksimum wytrzymałości do 48 godzin.

### 5. Jakość powierzchni sklejać

Ibelit, jak wszystkie kleje mocznikowo-formaldehydowe, wymaga przy sklejeniu czystych i dokładnie obrobionych powierzchni drewna. Stosowanie Ibelitu nie tylko w meblarstwie lecz również przy naprawach samolotów, stwarza niebezpieczeństwo zanieczyszczenia powierzchni sklejać materiałami pędnymi. Zachodzi również często konieczność powtórnego łączenia części uprzednio klejonych klejami kazeinowymi lub bakelitowym. Badania przeprowadzone w tym kierunku wykazały, że zarówno z a n i e c z y s z c z e n i e oliwą, benzyną jak również wymienionymi wyżej klejami powoduje o b n i ż e n i e mocy spoiny klejowej dochodzące do 50% pierwotnej wartości.

\*) Kollmann Technologie des Holzes.



Zanieczyszczenia klejem bakelitowym spotkać można często bądź wskutek przeniknięcia kleju przez cienkie zewnętrzne forniery sklejkі lotniczej, bądź też wskutek odsłonięcia warstw spoiny klejowej przy oczyszczaniu powierzchni.

Odmienne skład chemiczny klejów nie zawsze pozwala na ponowne łączenie części konstrukcyjnych za pomocą różnych klejów. Przy klejach blisko ze sobą spokrewnionych łączenia takie są możliwe; inaczej jednak przedstawia się sprawa gdy należy kleić, np. Ibelitem części konstrukcyjne uprzednio łączone klejem kazeinowym czy bakelitowym. O ile przez dokładne oczyszczenie powierzchni drewna z resztek kleju kazeinowego — do zmycia włócznie — można uzyskać pełnowartościowe sklejenie, o tyle zanieczyszczenia bakelitowe są trudne do usunięcia.

Jak wyżej wspomniano, klej Ibelit posiada małą elastyczność krzepnięcia i nawet przy stosunkowo niedużych zmianach objętości, grube warstwy klejowe wykazują tendencje do pęknięcia i ulegają powolnemu rozpadowi się. O ile obróbka drewna będzie niedokładna, w powstałych zagłębieniach gromadzić się będzie klej w nadmiernej grubości, a w wypadku występowania dużych ilości takich gniazd, otrzymamy spoinę klejową silnie osłabioną. Grubość warstwy klejowej nie może przekroczyć 0,5 mm.

Opisana wyżej wada klejów typu mocznikoformaldehydowego przestaje być niebezpieczną z chwilą, gdy do klejenia używać się będzie drewna o dokładnie obrobionych powierzchniach.

## B. Właściwości gotowej spoiny klejowej Ibelitu

### 1. Odporność na działanie wody o temperaturze 20°C

Badając odporność spoiny klejowej na działanie wody, zauważyć można, że obniżenie wytrzymałości na ścięcie spoiny klejowej zależne jest od obniżenia mocy:

- samej substancji klejowej,
- samej tkanki drzewnej.

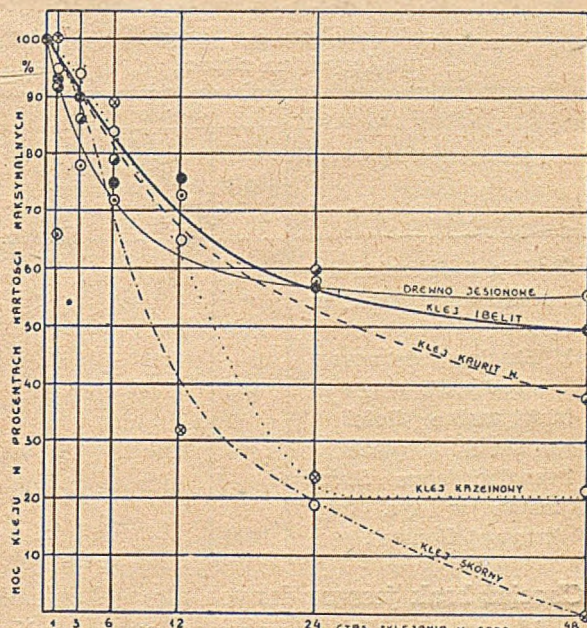
Dlatego, badając odporność kleju Ibelit na działanie wody, równocześnie z oznaczeniem wytrzymałości na ścięcie spoiny klejowej, oznaczono i wytrzymałość na ścięcie tkanki drzewnej użytego do badań drewna.

Wpływ nawilgacania w wodzie o temp. 20°C, przez różny okres czasu na moc spoiny klejowej jak i tkanki drzewnej, przy wzroście procentu

wilgotności próbek z 7 na 43, uwidoczniło na wykresie 4.

Dla lepszego zobrazowania wodoodporności kleju Ibelit, przeprowadzono analogiczne badania dla kilku klejów wiążących na zimno, a mianowicie: dla kleju Kaurit W, kleju skórno- i kleju kazeinowego.

Odpowiednie krzywe tych klejów wrysowano w wykres 4.



WYKRES 4 WPEW CZASU NAMULGACANIA W WODZIE O TEMPERATURZE 20°C NA MOC KLEJÓW WIĄZĄCYCH NA ZIMNO

Jeżeli dla określenia „w o d o o d p o r n o ś c i” klejów przyjmiemy stosunek pól zawartych między krzywą danych klejów i współrzędnymi do pola, zawartego między krzywą litej tkanki drzewnej i współrzędnymi, to wodoodporność kleju Ibelit do wodoodporności klejów: Kaurit W, kazeinowego i skórno przedstawia się jak 100:95:67:48.

Bezwzględne wartości mocy klejów badanych na sucho i po nawilgacaniu przez 48 godzin zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1  
Porównanie odporności klejów na działanie wody o temperaturze 20°C

Rodzaj kleju	Moc kleju w kg cm <sup>2</sup>		Stosunek mocy na mokro na sucho
	na sucho	po nawilgacaniu przez 48 godzin	
Ibelit	105	53	51
Kaurit W	106	40	38
Kazeinowy	103	23	22
Skórny	87	0	0

## 2. Odporność na działanie obciążeń zmiennych

Badania dotyczące wytrzymałości na zmęczenie kleju Ibelit przeprowadzał Instytut Techniczny Lotnictwa w Warszawie, stosując na razie obciążenia jednostronnie zmiennie w granicach od 0 do 30 kg/cm<sup>2</sup>. Wyniki tych badań \*) dla kleju Ibelit oraz klejów kazeinowych przedstawia tabela 2.

Tabela 2  
Porównanie wytrzymałości na zmęczenie klejów wiążących na zimno

	Rodzaj kleju		
	Ibelit	Kazeinowy pochodzenia krajowego	
		1	2
Srednia ilość zmian do zniszczenia próbki w tys.	997	176.1	637
Minimalne ilości zmian w tysiącach	432	78.5	355
Maksymalne ilości zmian w tysiącach	1260	266	1080
Prawdopodobne ilości zmian w tys. (wg. krzywej Gaussa).	1190	—	—

Chociaż brak jeszcze danych dla wykreślenia pełnej krzywej Wöhlera poszczególnych klejów, przypuszczać można, że wytrzymałość na zmęczenie kleju Ibelit przewyższy znacznie wytrzymałość innych klejów stosowanych w lotnictwie.

## 3. Odporność na działanie materiałów pędnych

Stosowanie Ibelitu w konstrukcjach samolotów, kutrów, karoserii samochodowych itp. każe zwrócić uwagę na sposób oddziaływania materiałów pędnych na połączenia klejone Ibelitem.

Badania przeprowadzone na powyższy temat wykazały, że spoina klejowa Ibelitu jest całkowicie odporna na działanie materiałów pędnych. Długotrwałe przechowywanie próbek klejonych Ibelitem w benzynie i oliwie nie wykazało żadnego spadku mocy kleju w stosunku do pierwotnej wartości.

## II. Zastosowanie.

Kleje mocznikowo-formaldehydowe opanowały już w znacznym stopniu przemysł drzewny. Trudno przewidzieć jak prędko kleje moczniko-

we wyprą pozostałe rodzaje klejów, lecz nie ulega wątpliwości, że przemysł drzewny, nie wyłączając sklejkowego, coraz szerzej stosuje kleje mocznikowe. Niezwykła taniość tych klejów, opierająca się na niewyczerpanych zasobach surowcowych — węgla i powietrza oraz możliwość potaniaenia tych klejów w przemyśle sklejkowym przez zastosowanie wypełniaczy, nie obniżających mocy i trwałości kleju, stanowią niezaprzeczalne i niezbite argumenty na korzyść klejów mocznikowo-formaldehydowych.

Klej Ibelit znajduje zastosowanie w rozległych i gospodarczo ważnych zakładach przemysłu drzewnego, objętych różnymi resortami ministerialnymi, jak Ministerstwa: Obrony Narodowej, Przemysłu, Komunikacji, Leśnictwa, a mianowicie:

1. W zakładach lotniczych i szybowcowych, do budowy nowych, względnie naprawy uszkodzonych samolotów czy szybowców.
2. W fabrykach karoserii samochodowych.
3. W fabrykach morskich i rzecznych, do budowy i naprawy kutrów rybackich, jachtów, łodzi, wreszcie przy budowie urządzeń wewnętrznych na dużych statkach.
5. W fabrykach sprzętów sportowych jak kijków hockeyowych, nart, obręczy rowerowych.
6. W fabrykach sklejek przez zastosowanie katalizatora umożliwiającego klejenie na gorąco.

Wreszcie, w związku z szeroko zakrojoną akcją racjonalnej gospodarki surowcem drzewnym znaleźć może klej Ibelit zastosowanie:

1. przy produkcji klejonych belek konstrukcyjnych, jak dźwigów profilowanych i belek-pustaków,
2. przy produkcji płyt konstrukcyjnych z trocin, które służyć mogą do wyrobu mebli, wykładania podłóg, ścian itp.

Dwa ostatnie zagadnienia są tematem badań Zakładu Ulepszania Drewna Instytutu Badawczego Leśnictwa.

### Summary

A characteristics of „Ibelit“ glue, the conditions and possibilities of its applicability are described. Some properties of plywood treated with „Ibelit“ are discussed.

\*) Z oceny kleju Ibelit wydanej przez I. T. L. z dn. 23 IV.1948 r.

## Drogi rozwojowe produkcji przyspieszaczy wulkanizacyjnych, stabilizatorów oraz tioplastów.

Inż. T. Czerpiński

Zagadnienie posiadania własnej produkcji przyspieszaczy wulkanizacyjnych i stabilizatorów w ramach gospodarki ogólnopństwowej nabrało właściwego charakteru w momencie uruchomienia większości wytwórni wyrobów gumowych i kabli elektrycznych. Od tego okresu notuje się stały wzrost zapotrzebowań na te artykuły.

W październiku 1945 r. „Silesia“ uruchamia produkcję przyspieszacza M (2-merkaptobenzotiazolu) i przyspieszacza DM (dwubenzotiazolodwusiarczku).

Praca została zapoczątkowana w bardzo ciężkich warunkach technicznych, gdyż instalacja była całkowicie zdemontowana.

Każdy następny miesiąc przynosi pewien sukces i na odcinku wytwórczym i na odcinku szkolenia załogi. W czerwcu 1947 r. podjęto produkcję stabilizatora AR (fenylo-beta-naftyloaminy).

Daty te są przełomowe. Świadczą one, że od najwcześniejszego momentu została doceniona ważność tego rodzaju produkcji w ramach gospodarki ogólnopństwowej. Początkowo trzeba było pokonać nieufność płynącą z konserwatywności odbiorców, przyzwyczajonych do przyspieszaczy zagranicznych. Proste wyjaśnienie, że akurat przyspieszcz M jest identyczny z Vulkacitem Merkaptu czy Captaxem, zaś przyspieszcz DM to Vulkacit DM czy Altax, a stabilizator AR to Alterungschutzmittel Fenylo-beta-naphtylamin czy Age-Rite-Powder, już w dużej mierze wyjaśniło wiele niejasności; normy techniczne odbioru ugruntowały nasze stanowisko tak, że dzisiaj już niema i nie powinno być uprzedzeń. Rzeczowo i racjonalnie ujęta norma techniczna odbioru zawsze jest i będzie źródłem postępu technicznego. Obecne normy są pod wielu względami bardziej wymagające od norm przedwojennych, a — co ciekawsze — towar niemiecki zaledwie zbliża się do tych norm.

Zasadniczym błędem byłoby ograniczenie się tylko do tych trzech zasadniczych produktów. Tempo życia gospodarczego i technicznego wymaga jednak rozszerzonej pełnej skali asortymentów. Na przełomie 1948 r. uruchomiono

dwie nowe produkcje: przyspieszacza DFT (dwufenyloiomocznika) i przyspieszacza D (dwufenyloguanidyny). Z tą chwilą ostatnie zdekompletowane aparaty zostały oddane do użytku, mimo, że są raczej typu półtechnicznego. W ramach planu sześcioletniego w Dolnośląskich Wytwórniach Chemicznych w Żarowie przewidziane są poważne inwestycje, mające na celu systematyczne powiększanie dotychczasowej produkcji, oraz rozszerzenie skali asortymentów tak, że pod koniec planu sześcioletniego powinien być nie tylko zaspokojony rynek krajowy, ale powinny się znaleźć rezerwy eksportowe.

Wysiłek polskiego inżyniera, technika i robotnika daje wyniki. Przytoczona tablica obrazuje wielkość i linie rozwojowe tego odcinka naszego życia gospodarczego.

Produkcja przyspieszaczy i stabilizatora w t.

Rok	Przyśp. M	Przyśp. DM	Przyśp. DFT	Przyśp. D	Stabiliz. AR
1945	8 100	—	—	—	—
1946	33 138	21 307	—	—	—
1947	50 360	20 611	—	—	19 891
1948	81 181	40 871	1 470	—	38 265

W „Silesii“ znajduje się również pewna ciekawka, jedyna w swoim rodzaju, produkcja sztucznych tworzyw, należących do grupy tioplastów, która powinna znaleźć żywsze zainteresowanie przemysłu wyrobów gumowych i kabli elektrycznych, zwłaszcza, iż ostatnie informacje w fachowej prasie zagranicznej nie tylko, że nie mówią o spadku, ale notują właśnie wzrost zapotrzebowania. Obok tiokolu A, czy dla specjalnych celów produkowanej zawiesziny wodnej lateksu tiokolowego AL 55, w wypadku zapewnionej dostawy innych wyjściowych surowców, mogłaby „Silesia“ zasadniczo przystąpić do produkcji wszystkich odmian tiokoli, posiadając zresztą znaczne możliwości produkcyjne.

Samo zagadnienie tiokoli wymaga w ogóle obszernego specjalnego artykułu, tutaj należy podkreślić najistotniejsze momenty.

Istotną cenną właściwością tiokolu A jest jego odporność na rozpuszczalniki organiczne oraz wodoszczelność, przy zachowaniu elastyczności. Z tych właściwości wynika od razu odpowiednie zastosowanie gum tiokolowych wszędzie tam, gdzie nie mogą być użyte gumy kauczukowe, lub jako materiał zastępczy metalu. Z wyrobów wystarczy wymienić chociażby takiego rodzaju artykuły techniczne jak różne węże i uszczelki, mające ogromne znaczenie dla przemysłu samolotowego, kokso-chemicznego, paliw płynnych, olejów itp., stwarzając tam poważne pozycje oszczędnościowe w zużyciu materiałów pomocniczych. Chociaż podczas wojny wykonywano kable prawie całkowicie z mieszanek tiokolowych, wydaje się jednak, że obecnie nie tylko możnaby, ale należy wyeliminować płaszcz ołowiany z kabli podziemnych zastępując go płaszczem z niewulkanizowanej mieszanki tiokolowej. Przez ten fakt uzyskałoby się ołów, niezbędny do użytku przy innych produkcjach, a pozatem obniżenie wagi 1 mb. kabla, pozwoliłoby efektywniej wykorzystać środki transportowe i zwiększyć wydajność ekip ciągnących linię kablową.

Produkcja tiokolu A była pierwszą produkcją podjętą przez „Silesię“, bo już w sierpniu 1945. Roczny okres był pewnego rodzaju prosperity, gdyż wtedy przemysł kablowy z braku buni i kauczuku używał tiokolu A, ale prosperity się skończyła z importem buni i kau-

czuku, zbyt tiokolu A ograniczył się do drobnych ilości:

Rok	Tiokol A t.
1945	27.500
1946	146.800
1947	5.600
1948	11.610
1949	4.200

Mówiąc o tiokolu A, pamiętać zawsze należy, że nie jest on żadnym środkiem zastępczym kauczuku, ale odrębnym specjalnym tworzywem, służącym dla określonych celów i w określonych warunkach. Malkontentów można uspokoić, że są sposoby prowadzące do otrzymywania tiokoli nietwardniejących, a przez zastosowanie patentu Nr 33.635 „Sposób poprawiania właściwości tioplastów“ udaje się całkiem gładko uzyskiwać mieszanki tiokolowe (bezkauczukowe) dochodzące do 500% wydłużenia <sup>1)</sup>, tj. wielkości mającej znaczenie dla przemysłu gumowego i kablowego.

Można stwierdzić, że wytwórnie Dolnośląskie zapoczątkowały w kraju wytwarzanie przyspieszaczy, stabilizatorów i tiokoli i mają przed sobą wielkie możliwości rozwojowe.

#### Summary

A development of the production of vulcanization accelerators, stabilizers and thioplasts is discussed.

## PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

### Z S R R

### Przemysł chemiczny krajów kapitalistycznych podczas drugiej wojny światowej

S. Wiszniewa „Promyslnost kapitalisticheskich stran vo wtoroj mirowoj wojnie“

II Wojna Światowa ze szczególną siłą wpłynęła na rozwój przemysłu chemicznego. Już pierwsza wojna światowa spowodowała rozwój przemysłu azotowego i syntezy organicznej. Podczas drugiej wojny mimo, że na froncie wojennym nie stosowano środków chemicznych (substancje trujące) rola przemysłu chemicznego była znacznie ważniejsza, niż w latach 1914-1918. Był to skutek — z jednej strony — wzrostu bezpośredniego zapotrzebowania wojennego, a z drugiej — ogromnego znaczenia szeregu

produktów chemicznych (głównie syntetycznych), używanych jako namiastki deficytowych surowców.

Zatrzymamy się najpierw na bezpośrednim zapotrzebowaniu produktów chemicznych przez siły zbrojne. W pierwszym rzędzie chodzi tu o materiały wybuchowe o działaniu kruszącym i miotającym. W odróżnieniu od wojny 1914-18 roku druga wojna światowa potrzebowała wiel-

<sup>1)</sup> Elastyfikator (dla tiokoli) FKA

kiej ilości materiałów kruszących do bomb lotniczych, min i fugasów. W pierwszej wojnie światowej zużycie materiałów wybuchowych w tej dziedzinie było nieznaczne w porównaniu do ich zużycia w amunicji artyleryjskiej. Poza tym, w ostatniej wojnie zwiększył się rozchód materiałów wybuchowych dla amunicji moździerzowej oraz torped. Tymczasem zużycie prochu (materiałów miotających) wzrosło w mniejszym stopniu, ponieważ głównym jego konsumentem były artyleria i broń strzelecka.

Wytwórczość materiałów wybuchowych, zarówno miotających jak i kruszących, potrzebuje przede wszystkim azotu w postaci kwasu azotowego, saletry i innych związków. Światowy przemysł azotowy w przededniu wojny miał duże niewykorzystane rezerwy zdolności produkcyjnych. Światowa produkcja związków azotowych (łącznie z saletrą chilijską) w roku 1938 wynosiła w przeliczeniu na czysty azot około 2 milionów ton, przy zdolności produkcyjnej (według obliczeń British Industrial Federation) dochodzącej do 4,6 mil. ton. Jednak rezerwy niewykorzystanych możliwości były skupione głównie w Niemczech, we Włoszech i w Japonii. Natomiast Anglia i USA stały wobec braku związanego azotu dla potrzeb wojennych. Produkcja związanego azotu w Anglii wynosiła przed wojną zaledwie 140 tys. ton; w USA — 360 tys. ton, a w dominiach brytyjskich wogóle nie istniała.

W USA budownictwo nowych fabryk i instalacji azotowych przybrało szerokie rozmiary. W Stanach środkowych (Kansas, Arkansas, Ohio Kentucky) na koszt państwa zbudowano fabryki azotowe jednolitego typu o zdolności wytwórczej 250 ton amoniaku na dobę; państwową fabrykę w stanie West Virginia rozszerzono do 450 ton amoniaku na dobę; fabryki prywatne (głównie towarzystwa Dupont) zmuszono do podwyższenia wydajności sumarycznej do 1.000 ton amoniaku na dobę. W ten sposób zdolność produkcyjna amerykańskiego przemysłu azotowego prawie się podwoiła i osiągnęła 1,2 mil. t czystego azotu rocznie. W czasie budowania nowych fabryk azotowych (wobec skomplikowanego urządzenia fabryki budowano 1,5 do 2 lat) deficyt amoniaku w USA był niezwykle dotkliwy, wskutek czego musiano czasowo przestawić urządzenie do wytwarzania metanolu syntetycznego na syntezę amoniaku, co nie wymagało gruntownej zmiany aparatury.

W tym czasie więc, gdy państwa „osi“ pokrywały swe powiększone zapotrzebowanie na azot związany, głównie przez wykorzystanie istniejących rezerw zdolności wytwórczych, USA i Imperium Brytyjskie znacznie rozszerzyły aparat wytwórczy przemysłu azotowego (zwiększając jednocześnie import naturalnej saletry z Chile). Kraje neutralne, odcięte przez wojnę od światowych źródeł azotu związanego, zmuszone były również do rozszerzenia swego przemysłu azotowego. Np. w Szwecji zbudowano nową fabrykę cjanku amidu i podniesiono produkcję azotu z 10 na 18 tys. ton rocznie. W Szwajcarii i Hiszpanii zwiększono produkcję związków azotowych i przystąpiono do budowania nowych fabryk azotowych.

Na początku r. 1944 zdolność produkcyjna wytwórczości azotu wzrosła orientacyjnie do 6 milionów ton rocznie, a faktyczna produkcja wynosiła około 5 milionów ton. Powyższa zdolność wytwórcza dzieliła się w przybliżeniu w następujący sposób (w milionach ton):

USA	1,2
Niemcy	1,5
Anglia i Kanada	0,6
Francja	0,4
Japonia, Korea, Mandżur.	0,7
Chile	0,8
Inne kraje (Italia, Norwegia, Szwecja, Polska, Holandia i inne)	0,8

Wytwórczość materiałów kruszących podczas pierwszej wojny światowej opierała się głównie na węglowodorach aromatycznych (toluol, fenol, ksylol), poddawanych nitracji kwasem azotowym. W związku z brakiem węglowodorów aromatycznych stosowano dość szeroko zastępczo mniej efektywne materiały wybuchowe (chlorany, saletra amonowa itd.). Natomiast związki aromatyczne — z których najważniejszy jest toluol, służący do wyrobu trotylu (trinitro-toluolu) — otrzymywano głównie przy rafinacji produktów koksowania węgla oraz częściowo za pomocą ekstrakcji z niektórych gatunków ropy naftowej.

Prace w tej dziedzinie ze względów wojskowych oczywiście nie są publikowane. W każdym razie nie ulega wątpliwości, że ekstrakcja toluolu i innych węglowodorów aromatycznych przy koksowaniu węgla okazała się podczas ostatniej wojny niedostateczna do pokrycia zapotrzebowania wytwórczości materiałów wybuchowych.

Trzeba było wykorzystać dodatkowe źródła: produkty uboczne fabryk gazowych, przeróbkę chemiczną węgla brunatnego, syntezę węglodorów aromatycznych z gazu ziemnego i produktów naftowych.

Niemiecki trust chemiczny I.G. Farbenindustrie opracował i wprowadził w życie na wielką skalę metodę syntetycznej produkcji toluolu z benzolu. Oprócz tego, w celu zwiększenia zasobów węglodorów aromatycznych, opracowano w Niemczech nową technologię karbonizacji węgla brunatnego. Wydajność produktów aromatycznych wynosi 10 kg na 1 t węgla, czyli około 1% wagi.

USA poszły po innej drodze rozwiązania problemu toluolu, a mianowicie wykorzystały chemię nafty.

Stosując przy krakingu ropy odpowiednie katalizatory, można było otrzymać w skali przemysłowej toluol z ropy, przy czym uzyskiwano dość wysoką wydajność. Na podstawie tej metody pracuje szereg zespołów, dzięki czemu chemia ropy stała się głównym dostawcą toluolu dla przemysłu wojennego USA, wypierając przemysł kokso-chemiczny na drugie miejsce.

Rozwijanie wytwórczości prochu i materiałów wybuchowych obok rozszerzenia innych dziedzin przemysłu chemicznego wymagało znacznego powiększenia produkcji kwasu siarkowego. Świadczą o tym dane, opublikowane w USA: produkcja kwasu siarkowego (50°Bé) w USA w 1943 r. wyniosła prawie 13 mil. ton wobec 4,4 mil. t w 1939 r.

Z innych produktów, potrzebnych do wytwarzania materiałów wybuchowych, należy wspomnieć o glicerynie. Zwykle źródła gliceryny (przemysł mydlarski) nie mogły zaspokoić zapotrzebowania na glicerynę, zwiększonego z chwilą wybuchu wojny.

Amerykańskiemu przemysłowi rafinacji ropy udało się wprowadzić w życie bardzo oszczędne metody otrzymywania gliceryny o dużej czystości — z ropy naftowej.

Wytwórczość materiałów wybuchowych obok innych gałęzi przemysłu chemicznego, posiadających znaczenie wojenne, w szczególności wytwarzanie kauczuku syntetycznego, wymagały zwiększonej ilości alkoholu. Tymczasem surowce, stosowane zwykle w gorzelnictwie, stały się deficytowe w warunkach wojennych (zboże, kartofle, buraki itp.). Zatem i tu powstało zagadnienie przejścia na nową bazę surowcową,

tym bardziej że zdolność produkcyjna istniejących gorzelni w szeregu państw walczących okazała się niedostateczna. Przejście przemysłu fermentacyjnego na wytwarzanie alkoholu technicznego nie rozwiązywało jednak całości zagadnienia. W krajach, gdzie był mocno rozwinięty przemysł celulozowy (Kanada, Szwecja) było możliwe znaczne rozszerzenie produkcji alkoholu etylowego z odpadków fabryk celulozowych — ługów posulfitowych. W Szwecji otrzymywano z tego źródła około 30 tys. ton alkoholu. Przemysł USA poszedł po linii wykorzystania produktów naftowych, produkcja alkoholu etylowego z ropy doszła w pierwszych latach wojny do poważnych rozmiarów. Jedno tylko stowarzyszenie „Standart Oil“ produkowało w swych rafineriach do 100 tys. t rocznie alkoholu etylowego, izopropylowego i alkoholi wyższych.

Drugim, stosunkowo nowym źródłem otrzymywania alkoholu etylowego jest hydroliza drzewa. Zaczęto ją stosować w skali przemysłowej tuż przed wojną i rozwinięto już w czasie wojny.

Szereg innych gałęzi przemysłu chemicznego rozrastał się wskutek deficytu surowców, wymagającego wyrównania braków materiałami wytwarzanymi przy pomocy metod chemicznych.

Do tych ostatnich zaliczyć należy przede wszystkim kauczuk syntetyczny, sztuczne paliwa płynne i sztuczne włókna.

Jak wiadomo przemysł radziecki był pionierem w wytwórczości kauczuku syntetycznego, odpowiadającego swą jakością produktom naturalnym.

W czasie wojny wyrósł potężny przemysł kauczuku syntetycznego, zbliżający się rozmiarami wytwarzania do przedwojennej skali produkcji światowej kauczuku naturalnego.

Wytwórczość kauczuku syntetycznego (keru) w USA stała się w czasie wojny jedną z najpotężniejszych gałęzi przemysłu chemicznego. Program budownictwa fabryk keru przewidywał zdolność produkcyjną na 850 tys. ton rocznie, w tym buna („C“) — 735 tys. ton, kauczuk butylowy — 75 tys. ton i „neopren“ — 40 tys. ton.

Poza USA wywarzanie keru rozwinęło się w Niemczech (około 100 tys. ton rocznie) oraz w Kanadzie.

Surowce wyjściowe, stosowane do produkcji keru są różnorodne. W Niemczech przemysł kerowy opierał się na wykorzystaniu karbidu,

który z kolei otrzymywano z węgla i wapienia, przy dużym zużyciu energii elektrycznej.

W USA konkurują ze sobą dwa główne źródła surowca do keru: ropa i alkohol, otrzymywany z produktów rolniczych.

Decydującą rolę w amerykańskim przemyśle kerowym odegrała chemia nafty. Z punktu widzenia kosztów wytwarzania, przy istniejącym stosunku cen, ropa była w USA najlepszym rodzajem surowca do keru.

Otrzymywanie sztucznych paliw płynnych z węgla kamiennego i brunatnego jest również ściśle związane z wojną.

Do r. 1943 zdolność produkcyjna niemieckiego przemysłu paliw sztucznych doszła do 6 mil. ton rocznie.

Technologia wytwarzania paliwa płynnego z węgla i smół była przy tym znacznie udoskonalona. W szczególności duży efekt ekonomiczny w procesie hydrogenizacji dało podwyższenie ciśnienia roboczego z 200—250 do 700 atmosfer.

Specjalne miejsce w przemyśle chemicznym zajęło w czasie wojny wytwarzanie paliwa wysokooktanowego.

Tendencja do podwyższenia liczby oktanowej benzyny samochodowej, a szczególnie lotniczej, istniała już przed wojną. Jeśli do r. 1930 lotnictwo wojenne USA używało głównie paliwa o liczbie oktanowej 58—64, to już w r. 1934 około 96% paliwa zużywanego przez samoloty wojenne USA posiadało liczbę oktanową — 92. Od r. 1936 zaczęto stosować paliwo o liczbie oktanowej 97 — 100.

Rozwój floty powietrznej w czasie wojny wywołał ogromne zwiększenie zużycia paliwa wysokooktanowego i doprowadził — z jednej strony do ilościowego wzrostu wytwarzania, a z drugiej — do udoskonalenia technologii i opracowania praktycznych sposobów uzyskania paliwa lotniczego w liczbie oktanowej powyżej 100.

Głównym zadaniem przemysłu chemicznego USA było rozwinięcie na wielką skalę syntezy komponentów paliwa lotniczego: izooktanu, alkoholu izopropylowego i czteroetylu ołowiu, oraz syntetycznej benzyny wysokiego gatunku.

Podstawą wytwarzania izooktanu w USA są metody polimeryzacji, hydratacji i alkalizacji, przy czym surowcem wyjściowym są tu najważniejsze gazy, powstające jako odpadki przy krakingu ropy oraz naturalne gazy naftowe.

Dzięki posiadaniu prawie nieograniczonych zasobów tego surowca przetwórczy przemysł

naftowy USA zdołał zaopatrzyć w paliwo oktanowe lotnictwo wojenne i przekazać poważną ilość takiego paliwa innym krajom koalicji antyhitlerowskiej.

Zgodnie z oświadczeniem Ikes'a, amerykańskiego pełnomocnika naftowego, przemysł Narodów Zjednoczonych wyprodukował w r. 1944 do 25 mil. ton paliwa wysokooktanowego.

Dla wytwarzania paliwa wysokooktanowego i jego komponentów do początku 1944 r. zbudowano w USA 163 fabryki, a 22 były w trakcie budowy; inwestycje w tej gałęzi przemysłu dochodziły do 900 milionów, z których więcej niż połowa przypadła na fundusze państwowe.

Zdolność wytwórcza zbudowanych w USA fabryk wynosiła w r. 1943 około 20 tys. t na dobę, wobec 13 tys. t w r. 1942 i 6 tys. t w roku 1941 r. Projektowano doprowadzić produkcję paliwa wysokooktanowego do 200.000 baryłek (około 30 tys. t) na dobę. Produkcja tego paliwa w r. 1942 wyniosła w USA, według danych z prasy, 55 mil. baryłek (około 8 mil. t.).

Ze zdobyczy technicznych, które przyczyniły się do szybkiego wzrostu wytwarzania paliwa wysokooktanowego, literatura źródłowa wymienia specjalne zastosowanie tzw. katalizatorów płynnych, upraszczających technologię katalitycznych metod wytwarzania paliw wysokooktanowych.

W wyniku udoskonaleń technicznych i poważnych inwestycji wytwórczość paliwa wysokooktanowego stała się jedną z ważnych dziedzin przemysłu USA.

W innych krajach wytwórczość paliwa wysokooktanowego nie rozwinęła się na tak wielką skalę. W Niemczech opierała się na chemicznej przeróbce węgla kamiennego i brunatnego. Otrzymywana drogą hydrogenizacji węgla lub smoly benzyna poddawana była aromatyzacji, podwyższającej jej własności antydetonacyjne (liczbę oktanową). Z odchodzących gazów fabryk hydrogenizacyjnych syntetycznie wytwarzano izooktan, dodawany do benzyny w celu uzyskania wysokooktanowego paliwa lotniczego.

W Anglii, wobec braku ropy naturalnej w kraju, produkowano benzynę wysokooktanową, również metodą hydrogenizacji węgla, lecz w niedostatecznej ilości. Na terenach naftowych Bliskiego Wschodu, należących do towarzystw angielskich, zainstalowano urządzenia, analogiczne do amerykańskich, produkujące paliwo wysokooktanowe z ropy.

Z innych dziedzin przemysłu chemicznego, których rozwój w czasie wojny związany był z problemami zaopatrzenia w surowce należy wymienić, przede wszystkim, wytwarzanie mas plastycznych i włókien sztucznych.

W większości krajów walczących produkcja tworzyw sztucznych wzrosła pod względem ilościowym, rozszerzył się ich asortyment polepszyły się wskaźniki jakościowe.

Szczególnie silny rozwój daje się obserwować w wytwarzaniu mas plastycznych, które stały się jednym z najważniejszych materiałów do budowy samolotów. Poza tym, jak to już wyżej zostało podane, tworzywa sztuczne były zastosowane jako materiał do szablonów i sztanc przy obróbce blach, głównie aluminiowych.

Wielkie znaczenie praktyczne mają materiały kombinowane, opracowane już w czasie wojny, szczególnie zestawianie mas plastycznych z metalami. Jednym z przykładów takich nowych materiałów jest blacha aluminiowa, sklejana przy pomocy smoly syntetycznej z drugą blachą aluminiową lub z innego metalu. Analogicznie, stosując ogrzewanie i ciśnienie, osiągnięto możliwość łączenia mas plastycznych z drzewem, skórą, gumą itd.

Wytwórczość włókien sztucznych nadal rozwijała się podczas wojny, pod wpływem braku naturalnych surowców tekstylnych i wzrostu cen. W szczególności deficyt wełny naturalnej pobudził do dalszego rozwoju wytwórczości lantalu i innych surogatów wełny. Tak samo zaprzestanie przywozu jedwabiu naturalnego z Japonii przyczyniało się do forsowania wytwarzania syntetycznego włókna o wysokim gatunku, zastępującego jedwab (typu Nylon).

W technologii włókien sztucznych osiągnięto poważne rezultaty, zarówno w kierunku podwyższenia jakości włókna, w szczególności jego mocy, jak i w kierunku udoskonalenia aparatury dla wytwarzania przędzy i tkanin. W czasie

wojny zorganizowano produkcję kordów (tkanina do opon gumowych) ze szczególnie mocnego włókna sztucznego. Ten „sztuczny kord” okazał się niezwykle cenny dla wytwarzania opon z kauczuku syntetycznego, wymagających kordów o zwiększonej odporności.

Do innych dziedzin przemysłu chemicznego, w których zaszły poważne zmiany, zaliczyć należy wytwórczość witamin i leków. Zrealizowano tu wyniki badań naukowych, przeprowadzonych w latach przedwojennych. Jednocześnie w czasie wojny synteza witamin nabrała szczególnego znaczenia wobec deficytu naturalnych produktów witaminowych. Wytwórczość witamin syntetycznych (szczególnie „C” i „B”) doszła w czasie wojny do istic przemysłowych rozmiarów. Gwałtownie wzrosła też produkcja takich leków, jak antystreptyna i sulfidyna, stosowanych przy leczeniu rannych. Podczas wojny uczeni angielscy odkryli nowy środek bakteriobójczy — penicylinę; z chwilą sprawdzenia klinicznego właściwości tego preparatu, przekazano konieczne informacje do Ameryki, gdzie w krótkim czasie założono szereg fabryk dla wytwarzania penicyliny.

Deficyt surowców naturalnych spowodował wzmoczenie wytwórczości materiałów zastępczych sposobami chemicznymi. Wymienić tu należy, np. wytwarzanie namiastek oleju tungowego (dla przemysłu farb i lakierów) z oleju rycynowego, lnianego lub sojowego; namiastki miki (jako izolacji elektrycznej) z gliny bentonitowej i smoly syntetycznej; rozszerzenie wytwórczości syntetycznych preparatów antymalarycznych, stosowanych jako namiastki chininy; wyrób mydła z oleju bawełnianego, produkcję syntetycznych środków do mycia (merzole), garbników itd.

Wzrost produkcji chemicznej miał miejsce w większości krajów walczących. Poniższe tabele ilustrują to zjawisko.

#### Przemysł chemiczny USA

Rodzaj produkcji	Jednostki	1940 r.	1943 r.	Podwyżka w %
Siarka	mil. ton	2,5	3,5	40
Kwas siarkowy 50%	„ „	9,4	13,5	44
Azot związany	tys. ton	260	1000	285
Soda żrąca	mil. ton	1,0	1,6	60
Toluol	mil. galonów	25	300	1100
Fenol	mil. lbs	70	250	250
Chlor	tys. ton	435	1000	130
Potas	„ „	350	715	104
Proch bezdymny	„ lbs	30	548	1724



Analogiczny wzrost obserwujemy również w Kanadzie, oczywiście w innej skali absolutnej.

### Przemysł chemiczny Anglii

Rodzaj produkcji	Jednostki	1938 r.	1943 r.	Podwyżka w %
70% kwas siarkowy	mil. ton	1,4	1,8	28
Azot związany	" "	0,1	0,2	100
Alkohol techniczny	tys. ton	78	96	23
Włókno sztuczne	" "	60	60	—

### Przemysł chemiczny Niemiec

Rodzaj produkcji	Jednostki	1938 r.	1943 r.	Podwyżka w %
Czysta produkcja (bez sztucznych paliw płynnych)	mil. RM	2546	5690 (1944)	125
Czysta produkcja fabryk sztucznych paliw płynnych	" "	245	767 (1944)	213
Kwas siarkowy	mil. ton	1,5	2,2	46
Soda kalcynowana	" "	0,8	1,1	38
Karbid	" "	0,7	1,2	70
Azot związany	" "	0,8	0,9	12
Chlor	tys. ton	190 (1939)	381	100
Alkohol metylowy	" "	36 (1939)	119	230
Sztuczne paliwa płynne	mil. ton	1,6	5,7	256
Kauczuk syntetyczny	tys. ton	5	117	2240
Włókna sztuczne	" "	262	420	62
Proch i mat. wybuchowe	" "	150	650	333

Przy rozważaniu rozwoju przemysłu chemicznego w poszczególnych krajach, rzuca się w oczy duża nierównomierność. Wzrost produkcji chemicznej w USA i Kanadzie wyprzedził rozwój przemysłu chemicznego całego świata kapitalistycznego. W Anglii wprowadziły się niektóre gałęzie chemii (azot, masy plastyczne i inne), lecz wzrost ich nie mógł być porównany z rozwojem przemysłu chemicznego USA. W kontynentalnej Europie obserwujemy wielką różnorodność. W Niemczech zachodził dwojaki proces: niszczenie zdolności wytwórczych przez bombardowanie lotnicze przy jednoczesnej budowie nowych przedsiębiorstw i odbudowie uszkodzonych. Na terytoriach okupowanych przez Niemców nastąpił upadek przemysłu chemicznego, chociaż okupanci budowali nieliczne fabryki chemiczne dla swych potrzeb wojennych, wykorzystując siłę roboczą, energię wodną i inne zasoby krajów okupowanych.

Demilitaryzacja i rozbrojenie ekonomiczne państw napastniczych wnoszą poważne zmiany do światowego przemysłu chemicznego, ponieważ Niemcy i Japonia zajmowały poczesne miejsce w dziedzinie wytwarzania produktów chemicznych. Prawdopodobnie większa część przemysłu chemicznego tych krajów zostanie zlikwidowana, jako ważny składnik ich potencjału wojennego.

Przemiany jakościowe w światowym przemyśle chemicznym są bardzo poważne. Jak podaliśmy wyżej, powstał tu szereg nowych gałęzi wytwarzania, a dawne zostały udoskonalone. Przemiany te objęły również wytwórczość syntetycznych namiastek deficytowych surowców naturalnych, produkcję podstawowych produktów chemicznych oraz wytwarzanie specjalnych substancji chemicznych o charakterze wojennym.

Do ważnych zmian jakościowych zaliczyć należy też rozpracowanie i zastosowanie bardziej udoskonalonej aparatury chemicznej. Spowodowało to podniesienie wydajności pracy, ulepszenie wykorzystania surowców, oszczędność paliwa i energii elektrycznej, obniżkę kosztów wytwarzania i podwyższenie jakości wyrobów gotowych.

Tak, jak i w innych gałęziach przemysłu, nastawionych na obsługiwanie potrzeb wojennych, także w przemyśle chemicznym w czasie wojny wprowadzono pospiesznie w ruch rezerwy techniczne i wytwórcze poprzednio nagromadzone.

W dziedzinie chemii niewykorzystane możliwości naukowo-techniczne i wytwórcze były znaczniejsze niż w większości innych gałęzi przemysłu.

Geneza tych rezerw jest różna. Z jednej strony monopole kapitalistyczne usiłowały nie do-

puszczać do rozpowszechnienia nowych odkryć i wynalazków w dziedzinie chemii przemysłowej, by nie obniżyć wartości poczynionych przez nich inwestycji i nie stwarzać sobie konkurentów. Jak wiadomo, w przemyśle chemicznym centralizacja kapitału w rękach największych monopolii była szczególnie silna i obejmowała również prace naukowo-badawcze. Przygniatająca większość nowych patentów z dziedziny chemii znajduje się w rękach monopolii, przy czym w wielu wypadkach nabywano patenty po to jedynie, by „zamarynować” zdobycze naukowo-techniczne i nie dać możliwości konkurentom wykorzystania wyników naukowych. Z drugiej strony koniunktura gospodarcza przed wojną przeszkadzała zastosowaniu w skali przemysłowej szeregu nowości technicznych i doprowadzała do poważnego niewykorzystania zdolności produkcyjnych. Wreszcie, ze względów wojennych, znaczną część zdolności produkcyjnych przemysłu chemicznego umyślnie trzymano w

stanie nieczynnym, jako rezerwy wojenne. Zaliczyć tu należy przede wszystkim przemysł azotowy, chlorowy, kwasu siarkowego, materiałów wybuchowych, dymnych i trujących.

Wojna zmusiła do wykorzystania tych rezerw w maksymalnym stopniu.

W konsekwencji przemysł chemiczny tych krajów, które nie zostały zniszczone przez wojnę, wzbogacił się nowymi procesami technologicznymi, przy jednoczesnym udoskonaleniu dawnej technologii.

W okresie powojennym staje przed przemysłem chemicznym tych krajów problem niemożności pełnego wykorzystania aparatu wytwórczego i groza bezrobocia wśród robotników i personelu technicznego. Realizacja wciąż rozszerzających się możliwości wytwórczo-technicznych w powojennych warunkach kapitalistycznych staje się znowu niewykonalna.

L. T-O

## Badania nad katalizatorami

**Badania nad zależnością aktywności katalitycznej od struktury katalizatorów.**

Ju. Sz. Moszkowski. Westnik AK. N. Z.S.R.R. 7, 97 (1948).

W charakterze katalizatora badano nalot dymowy tlenku cynku, porównując go ze zwykłym preparatem tlenku cynku, otrzymanym drogą pirolitycznego rozkładu węgla. Oba katalizatory poddawano badaniom w reakcji rozkładu metanolu. Badania elektronowo-mikroskopowe wykazały duże różnice w strukturze obu katalizatorów. Określenie katalitycznej aktywności prowadzono metodą statyczną (w ap. próżniowej). Stwierdzono, że aktywność nalotu dymowego tlenku cynku pięciokrotnie jest wyższa, niż pirolitycznego tlenku cynku.

Rezultat ten znajduje się w zgodzie z teorią przesylenia S. Z. Rogińskiego.

**Kataliza niejednorodna w dziedzinie adsorpcji wielocząsteczkowej.**

N. M. Czirkow: Westnik AK. N. Z.S.R.R. 7, (1948):

Przedstawiono rezultaty badań kinetyki reakcji eteryfikacji, hydrolizy i depolimeryzacji paraacetaldehydu w fazie pary przy katalitycznym działaniu kwasów.

Autor wykazał, że są to reakcje niejednorodne o mechanizmie jonowym. Charakter zależności szybkości reakcyj od ciśnienia (wykładniczy — eksponencjalny) w połączeniu z danymi specjalnych badań adsorpcji i elektro - przewodnictwa powierzchniowego wskazuje, że proces chemicznej przemiany zachodzi w warstewce adsorbowanej o znacznej grubości (wielowarstwowej). Kataliza w tym wypadku zachodzi pod wpływem jonów, powstających w wielocząsteczkowej warstewce, jak w zwykłej cieczy.

Podano szereg faktów, wykazujących możliwość mechanizmu jonowego w dziedzinie jednocząsteczkowej adsorpcji.

Wszystkie fakty potwierdzają ideę N. N. Semenowa o jonowym mechanizmie szeregu reakcyj niejednorodnych.

**Badanie zmian powierzchni katalizatora w czasie jego pracy metodą t. zw. replik.**

I. I. Trietiałow: Westnik AK. N. Z.S.R.R. 7, 97 (1948).

Przedstawiono rezultaty badań zmian powierzchni blaszek palladu i srebra, użytych w charakterze katalizatorów utlenienia wodoru

i etylenu. Zastosowano metodę badania przy użyciu mikroskopu elektronowego (drogą otrzymywania kolodionowej „podcienionej“ warstewki). Metoda była sprawdzona na szeregu próbek.

Zdjęcia blaszek palladu i srebra (w charakterze katalizatorów) przed i po pracy wykazują zmiany (naruszenia) jakie zaszły na ich powierzchni. Porównanie danych statystycznych, charakteryzujących rozmiary i odległości pomiędzy naruszeniami z danymi, obliczonymi na podstawie reguły prawdopodobieństwa, świadczy o prawidłowości w rozkładzie naruszeń.

#### Kinetyczne właściwości niektórych reakcji utleniających w mieszaninach, poddawanych ochłodzeniu.

N. M. Emanuel: Westnik AKN. Z.S.R.R. 7, 96 (1948):

Na przykładzie reakcji utlenienia siarkowodoru, autor wykrył zjawisko dużej zmiany kinetyki reakcji przy powtórnym jej prowadzeniu w mieszaninie, poddawanej „hartowaniu“ drogą szybkiego chłodzenia.

Zaobserwowano zjawisko kontrakcji, wywołane przejściem produktu SO do dimeru  $S_2O_2$ , przy czym wszystkie te spostrzeżenia potwierdzone zostały spektroskopowo.

W wypadku reakcji utlenienia aldehydów (octowego, propionowego i masłowego) również stwierdzono różnice w kinetyce reakcji w świeżych i w „zahartowanych“ mieszaninach, związane z przejściem pośrednich nadtlenków w formy trwałe, co zgadza się z wcześniejszymi wywodami A. N. Bacha.

Potwierdzono to licznymi przykładami.

#### Nowe metody badania kinetyki kontaktowych reakcji organicznych.

W. W. Patrikeew: Westnik AK. N. Z.S.R.R. 5, 114 (1948)

W. W. Patrikeew na podstawie obrony pracy powyższej otrzymał stopień kandydata nauk chemicznych.

W pracy tej podano opis nowych metod badania szybkości organicznych reakcji katalitycznych.

Metody podane opierają się na możliwości stosowania samorejestrującego galwanometru dla notowania zmian szybkości.

Autor opisał metodę dla określenia szybkości powstawania sadzy na powierzchniach metalicznych, przy zastosowaniu fotoelementu.

Metoda jest b. pomocną dla określenia wpływu na szybkość powstawania sadzy na powierzchniach metalicznych takich parametrów, jak temperatura, szorstkość powierzchni i inne.

W pracy wykazano, że dla pomiaru kinetyki reakcyj, zachodzących z pochłonięciem lub wydzielaniem gazu, b. łatwo można wykorzystać silnik Warrena, dla regulowania ciśnienia, a połączywszy go z samorejestrującym galwanometrem, otrzymać krzywą temperatura — objętość i szereg innych. Autor rozpracował metodę pomiaru szybkości reakcji przy pomocy termopary różnicowej i stwierdził, że metodą tą można badać zmianę aktywności katalizatorów, wpływ temperatury, szybkość zasilania i innych parametrów na intensywność procesu katalitycznego.

Metoda ta pozwala oznaczać współczynnik temperaturowy reakcji, energię aktywacji.

Autor wykazał następnie, że metodę tę można stosować przy doborze katalizatorów dla danego kierunku reakcji i określania temperatury równowagi.

Na przykładzie badania układu cykloheksanbenzen - wodór — stwierdził możliwość wykorzystania tej metody dla oznaczenia równowagi termodynamicznej. W pracy podano opis budowy opracowanych przez autora przyrządów: kauczukowej pompki, gazometru automatycznego. (Patrz również „Metody izuczenija katalizatorow“ Izd. AK. N. Z.S.R.R. 198 (1948) — Przyp. tłumacza).

#### O wielocząstkowej adsorpcji na mice.

W. J. Goldanskij: Westnik AK. N. Z.S.R.R. 11, 97 (1948).

Stosując metodę oznaczania absolutnych ilości adsorbowanej substancji za pomocą wymrażania i wprowadzania do naczynia o pewnej objętości, jak też metodę, pozwalającą badać skład warstw adsorpcyjnych, autor badał adsorpcję par wody i wodnych roztworów HCl na mice. Badania prowadzono w szerokim przedziale ciśnień, co pozwoliło zdjąć pełne izotermy adsorpcji, obejmując również zakres jednocząsteczkowej adsorpcji. Obliczona na podstawie geometrycznej powierzchni miki grubość jednocząsteczkowej warstwy adsorpcyjnej wskazuje na dużą zgodność rzeczywistej i geometrycznej powierzchni miki.

W ten sposób w zupełności umotywowane są wnioski o powstawaniu, przy dużych stosunko-

wo ciśnieniach par, warstw adsorpcyjnych wielocząsteczkowych. Stwierdzono zależność grubości tych warstw adsorpcyjnych od zawartości HCl w wodnym roztworze.

Za pomocą prostych doświadczeń zademonstrowano anormalnie małą rozpuszczalność HCl w cienkich wodnych adsorpcyjnych warstwach. Wykazano, że własności adsorpcyjne powierzchni miki wyraźnie się polepszają przy utworzeniu na tej powierzchni mocno trzymającej się warstwy cząsteczek HCl, chociaż wielkość powierzchni pozostaje niezmienną. Potwierdzenie istnienia wielocząsteczkowych warstw adsorpcyjnych grubości rzędu dziesiątków warstw jednocząsteczkowych, wyniki doświadczeń, poświęconych „aktywowaniu“ powierzchni parami HCl i zależności składu warstw od ich grubości, każą zwrócić szczególną uwagę na teorię adsorpcji zachodzącej nie z pomocą sił van der Waalsa.

#### Mechanizm utlenienia benzenu.

I. I. Joffe: Westnik AK. N. Z.S.R.R. 11, 97 (1948).

Autor badał utlenianie benzenu jednorodnie i niejednorodnie w warunkach statycznych i dynamicznych, w dość szerokim przedziale temperatur.

W charakterze niejednorodnych katalizatorów stosowano substancje o funkcji kwasowej. Okazało się, że aktywność katalizatora jest mała i że głównym produktem utlenienia benzenu jest fenol. Zaobserwowano bardzo ciekawą analogię pomiędzy niejednorodnym i jednorodnym (w fazie ciekłej) działaniem katalizatorów kwaśnych.

Jednorodnie utlenianie w badanych przez autora warunkach może być wyrażone kinetyką wypalonego wybuchu, charakterystyczną dla reakcji łańcuchowych. W pobliżu przedziału krytycznego utlenienie zachodzi z utworzeniem pewnych ilości fenolu. Zwiększenie powierzchni układu w s t r z y m u je tak sumaryczną szyb-

kość reakcji, jak i powstawanie fenolu, które indukuje się utlenieniem szeregu innych organicznych związków.

Stwierdzono, że obok utlenienia zachodzi powstawanie znacznych ilości produktów pirolizy benzenu i fenolu.

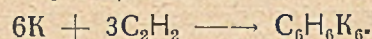
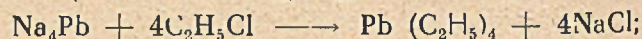
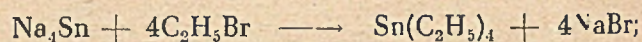
#### Nowy typ reakcji topochemicznych.

M. B. Neiman i W. A. Szuszonow. Westnik AK. N. Z. S. R. R. 7, 96 (1948).

Autorzy zbadali szereg reakcji, przebiegających między metalami (lub stopami) i gazami (lub parami), które charakteryzują się ujemnym współczynnikiem temperaturowym w pewnym zakresie temperatur.

W szeregu wypadków obserwowano zjawisko krytycznej temperatury, powyżej której reakcja nie zachodzi. Autorzy podali przypuszczalne wyjaśnienie mechanizmu procesu, zgodnie z którym nowy typ reakcji topochemicznych związany jest z powstawaniem produktów pośrednich, ulegających rozpadowi na wyjściowe reagenty przy podwyższeniu temperatury.

Do rzędu tych reakcji należą w szczególności:



W takich reakcjach zbadano zależność okresu indukcji od temperatury.

Zależność ta może być wyrażona następująco:

$$\tau e^{-E_1/RT} \left( P^{1/2} - K e^{-(E_2 - E_1)/RT} \right) = \text{const}$$

gdzie T — okres indukcji,  $E_1$  i  $E_2$  — energia aktywacji, P — ciśnienie, K — stała, R — stała gazowa uniwersalna, T — temp. absolutna.

E. T.

Współzawodnictwo pracy —  
dźwignią postępu i dobrobytu

## NIEMCY

## Tiokol A jego budowa własności i zastosowanie

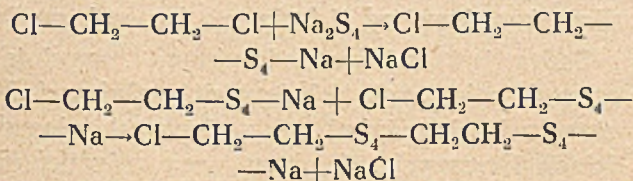
„Gummi Zeitung“, Wrzesień — Październik, 1949

## 1. Co to jest tiokol A?

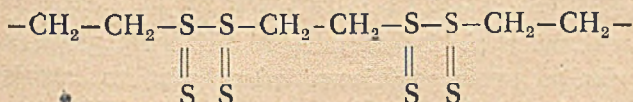
Tiokol A jest to wulkanizowany sztuczny kauczuk występujący pod tą nazwą w postaci stałej, mający zastosowanie jako tworzywo sztuczne wszędzie, gdzie są niesprzyjające warunki dla gumy. Oprócz tej stałej formy znana jest zawiesina wodna, nosząca nazwę lateksu tiokolowego.

## 2. Chemiczna budowa tiokolu A.

Tiokol A jest wysckomolekularnym polietylenopolisulfidem, powstającym w reakcji działania wielosiarczków na chlorek etylenu:



Przy dalszej kondensacji, przy ciągłym odszczepianiu chlorku sodowego tworzy się makromolekuła o następującej budowie:



Wielkość jej nie jest znana, gdyż przy oznaczaniu stoi na przeszkodzie zupełna nierozpuszczalność tego związku.

Analiza chemiczna tiokolu A wykazuje zawartość 82% siarki, 15% węgla i 2,5% wodoru.

Na skalę techniczną otrzymuje się tiokol A w sposób następujący: do wodnego roztworu wielosiarczku sodowego wprowadza się chlorek etylenu w obecności środka dyspersyjnego. Po upływie jednej godziny reakcja jest ukończona, dając w wyniku zawiesinę tiokolową (lateks), którą oddziela się za pomocą wody od chlorku sodowego i ubocznych produktów.

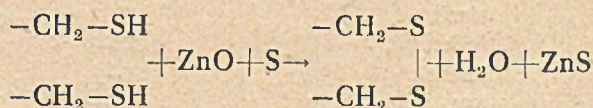
Tę wodną zawiesinę koaguluje się małym dodatkiem kwasu mineralnego, myje na walcach i walcuje na płycie. W ten sposób otrzymuje się tiokol A w postaci żółtawej, przypominającej gumę, płyty o grubości około 3 cm.

Dalsza przeróbka jest analogiczna, jak przy kauczuku naturalnym, a więc stosuje się dodatki chemikaliów, wypełniaczy i walcowanie.

W ten sposób otrzymujemy plastyczną masę, dającą się formować, która następnie podda-

wana jest ogrzewaniu, a więc swego rodzaju wulkanizacji. Po tej operacji materiał uzyskuje elastyczność.

W wyniku reakcji zachodzącej przy wulkanizacji następuje zmiana struktury molekularnej. Przebiega ona szybko, ale tylko w obecności tlenków metali, zwłaszcza tlenków cynku i polega prawdopodobnie na tym, że między dwoma grupami merkaptanowymi, reagującymi z tlenkiem cynku i odszczepionym od tiokolu A atomem siarki, powstaje wiązanie:



Ta zmiana struktury powoduje zmiany we własnościach fizycznych, dając w wyniku materiał elastyczny.

Drobina wody, wywiązująca się w tej reakcji może powodować powstanie pewnej porowatości w wulkanizacie, ale przy odpowiednio prowadzonej pracy można jednak tego uniknąć.

## 3. Przeróbka tiokolu A.

Przeróbkę tiokolu A przeprowadza się w zasadzie analogicznie do przeróbki kauczuku naturalnego, ale z zachowaniem specjalnych warunków.

Pierwsza operacja polega na przyrządzeniu mieszanki przez dodanie na walcach do tiokolu A przyspieszaczy i wypełniaczy. Mieszankę tę przerabia się na walcach aż do otrzymania plastycznej, jednolitej masy. W odróżnieniu od kauczuku pracę tę należy prowadzić stosując chłodzenie, a to dla uniknięcia zbytznego ogrzania tiokolu A.

Skład mieszanki może być różny, zależnie od przeznaczenia. Praktycznie tiokol A przerabia się z małymi dodatkami naturalnego kauczuku, regeneratu, lub kauczuku syntetycznego.

Najczęściej stosowaną mieszankę do produkcji węży, odpornych na działanie benzyny, przedstawia następująca recepta:

Tiokol A	100.—
guma	10.—
Przyspieszcz DM	0.30
„ tiuram	0.15
tlenek cynku	10.—
sadza	25.—
kwas stearynowy	0.50
	<hr/>
	145.95

Mieszanka ta po 40 minutowej wulkanizacji w 140°C otrzymuje następujące własności:

odporność na złamanie	55 kg/cm <sup>2</sup>
odporność na rozciąganie	180—200%
twardość	82° Shore'a

przyrost wagi po 48 godz. w 150°C:

w benzenie	2,3%
w benzynie	0,0%

Mieszanka izolacyjna do kabli:

Tiokol A	100.—
regenerat	10.—
„Buna S“	10.—
„Palatinol O“	1.—
Przyspieszacz DM	0.30
„ tiuram	0.15
tlenek cynku	10.—
magnezja palona	5 —
węgiel magnezu	15.—
siarka	0.50
talk	20.—
kreda	20.—
kw. stearynowy	1.—
	<hr/>
	192.95

Po 40 min. wulkanizacji przy 140°C mieszanka ta otrzymuje następujące własności:

odporność na złamanie	55 kg/cm <sup>2</sup>
odporność na rozciąganie	155%
twardość	83° Shore'a

przyrost wagi po 48<sup>o</sup> godz. w 150°C.

w benzenie	12,6%
w benzynie	5,2%
w oleju	0,8%

Mieszanka tiokolowo - perbunanowa:

Tiokol A	80.—
Perbunan	20.—
Przyspieszacz DM	0.30
„ tiuram	0.15
tlenek cynku	10.—
sadza	25.—
siarka	0.40
kw. stearynowy	0.50
	<hr/>
	136.35

Po wulkanizacji w przeciągu 40 min. w 140°C:

odporność na rozciąganie	150%
odporność na złamanie	73 kg/cm <sup>2</sup>
twardość	87° Shore'a

Przyrost wagi po 48 godz. w 150°C:

w benzenie	12,4%
w benzynie	0.45%
w oleju	0.0%

Jasnym jest, że procentowy wzrost ilości kauczuku, czy regeneratu w mieszance powoduje spadek jej odporności na rozpuszczalniki.

Do produkcji wyrobów, pracujących w zetknięciu z benzenem lub z jego homologami, od których więc wymaga się bardzo dużej odporności, stosuje się mieszanki o zawartości kau-

czuku, nie przekraczającej 10 części wagowych w przeliczeniu na 100 części tiokolu A. Mieszanki, zawierające poniżej 10% wagowych kauczuku dają artykuł, którego odporność na rozpuszczalniki nie spada nawet po wielotygodniowym działaniu.

Mieszanki o zawartości kauczuku nie przekraczającej 15% nie wymagają dodatku siarki, gdyż przy wulkanizacji potrzebną ilość daje sam tiokol A.

W wypadkach sporządzania mieszanki o zawartości kauczuku wyższej niż 15%, należy dodać siarki w ilości 2 do 2½%, licząc na kauczuk. Tiokol A może też być przerabiany z różnymi gatunkami „Buny“.

Do tego celu nadaje się zwłaszcza „Perbunan“. Mieszanki tiokolowo - perbunanowe są nieco twardsze od tiokolowo - kauczukowych.

Sadza jest najodpowiedniejszym wypełniaczem do mieszanek tiokolowych, gdyż wtedy otrzymuje się artykuł o najlepszych własnościach fizycznych. Wpływa ona również na znaczne podniesienie odporności na rozrywanie.

Ilość sadzy wynosi przeważnie 25 części wagowych, licząc na 100 cz. wagowych tiokolu A.

Używa się tylko sadzę nieaktywną, gdyż sadza aktywna częściowo adsorbuje na swojej powierzchni przyspieszacze. W wyniku tego mieszanka na walcach staje się twarda i silnie się ogrzewa, wydzielając niemiły zapach.

Podczas wulkanizacji mieszanek tiokolowych organiczne przyspieszacze wpływają nie na przyspieszenie przebiegu procesu, a na zmiękczenie tiokolu A. Zwykle wystarczają nawet drobne ilości tych związków (0,1 do 0,3%, liczone na tiokol A). W praktyce najlepsze wyniki daje dwufenyloguanidyna i siarczek tetrametylotiuramu.

Często stosuje się mieszaniny tych związków.

Dodatek tlenku cynku w 5 — 10% jest konieczny, gdyż po pierwsze — bez niego sam proces wulkanizacji przebiega źle, a po drugie — obecność jego wpływa na podniesienie zmiękczającego działania przyspieszaczy. Dopiero po dodaniu tlenku cynku mieszanka na walcach staje się miękka i plastyczna.

Wskazany jest również stosowanie małego dodatku (0,5% licząc na tiokol) kwasu stearynowego.

W wypadkach, gdy potrzebne są inne kolory, nie czarny, można zamiast sadzy stosować inne wypełniacze, jak kaolin, talk, blanc fix,

również węglan magnezu i kredę; te dwa ostatnie w małych ilościach.

Mieszanki tiokolowe bez specjalnych trudności mogą być przerabiane na kalandrach z utworzeniem gładkich płyt; można również stosować je do obkładania materiałów.

Mieszanki tiokolowe niewulkanizowane nadają się również do wytłaczania; wtedy muszą jednak być odpowiednio miękkie, plastyczne i świeże, gdyż dłuższe magazynowanie utrudnia otrzymanie odpowiedniej miękkości.

Przed wytłaczaniem mieszankę należy dłuższy czas przerabiać na walcach, względnie ogrzewać w suszarce.

Wulkanizację przeprowadza się, jak przy kauczuku, tzn. parą, względnie w prasach. Przy wyrobie kabli, wulkanizację przeprowadza się w płaszczu ołowianym, który się później usuwa.

Wulkanizacji tiokolu A często towarzyszy zjawisko powstawania porowatości, co zupełnie dyskwalifikuje otrzymany materiał. W celu uniknięcia tego zjawiska wulkanizaty należy chłodzić pod ciśnieniem.

Chłodzenie przeprowadza się przy doprowadzeniu sprężonego powietrza; przy wulkanizowaniu w kotle, lub przy pracy w prasie otwiera się dopiero po ochłodzeniu do 70°C.

Przy wulkanizacji w płaszczu ołowianym chłodzenie pod ciśnieniem odpada, gdyż sam płaszcz wywiera wystarczające ciśnienie.

#### 4. Własności tiokolu A.

Tiokol A posiada szereg własności bardzo cenionych w technice. Nie chodzi tu o surogat kauczuku, lecz o materiał, który może być użyty tam, gdzie zarówno kauczuk naturalny, jak i sztuczny nie nadają się wogóle, albo z wielkim trudem.

Najważniejszą jego własnością jest zupełna nierozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i odporność na działanie chemikali.

Tiokol A jest zupełnie odporny na działanie następujących związków:

Benzen, toluen, ksylen,

Mieszanki napędowe (benzyna, benzol itd.).

Benzyna (lekka, ciężka, ekstrakcyjna, etylowana),

Oleje mineralne (ropa, oleje: gazowy, maszynowy, cylindrowy, transformatorowy, wrzecionowy, wazelinowy, parafinowy),

Czterochlorek węgla.

Rozpuszczalniki (octany: amylu, butylu, aceton itd.),

Eter,

Alkohole (etylowy, gliceryna i wyższe),

Oleje i tłuszcze, zarówno zwierzęce, jak i roślinne,

Terpentyna,

Woda,

Wodne roztwory obojętnych i kwaśnych soli.

Kwasy organiczne (mr:wkowy, octowy i wyższe tłuszczowe),

Kwas solny,

Chlorowodór suchy i mokry,

Kwas siarkowy do 60° Be,

Dwutlenek siarki gazowy,

Dwutlenek węgla gazowy,

Dwusiarczek węgla powoduje małe pęcznienie.

Na działanie tlenu powietrza i ozonu jest całkowicie odporny, natomiast wrażliwy na utleniające działanie kwasów azotowego, chromowego oraz chloru.

Pod wpływem alkaliów staje się twardy i lamliwy.

Tiokol A nie ulega starzeniu się i jest niewrażliwy na działanie atmosferyczne. Jego odporność na wodę i wilgoć jest znacznie wyższa niż kauczuku, co jest specjalnie ważne przy produkcji kabli.

Działanie promieni słonecznych i ultrafioletowych nie wywołuje w nim żadnych zmian.

Próby poddania działaniom atmosferycznym w przeciągu kilku lat, zdały doskonale egzamin.

W wypadku powstawania rys w tiokolu wulkanizowanym, zwłaszcza w miejscach będących pod napięciem, zjawisko to należy przypisać nie starzeniu się, a zbyt silnemu wypełnieniu mieszanki, przewulkanizowaniu, a więc jedynie błędom przeróbki.

Zdolność izolacyjna tiokolu jest dobra. Odporność suchej płyty tiokolowej na przebicie w 20°C wynosi 170 — 210 KV/Cm, zależnie od składu mieszanki i stopnia zwulkanizowania.

Stała dielektryczna 6,1.

Współczynnik stratności dielektrycznej tg 5 wynosi 0,02 — 0,04.

Oporność mierzona przy 1000 V i 20°C — 2,10<sup>15</sup> do 4,10<sup>14</sup>.

Tiokol A może być używany w granicach temperatur między — 20°C do + 80°C.

Poniżej dolnej granicy materiał staje się twardy. Powyżej górnej — zachodzi rozkład z wydzielaniem niemiłego zapachu.

Własności mechaniczne wulkanizatorów tioko-

lowych ulegają w jakości mieszankom naturalnego kauczuku, w szeregu wypadków jednak własności te są zupełnie wystarczające.

#### 5. Zastosowanie tiokolu A.

Tiokol A może być użyty wszędzie tam, gdzie potrzebny jest elastyczny materiał, a gdzie wyroby gumowe nie mogą mieć zastosowania jako mało odporne i ulegające zniszczeniu.

W szczególności tiokol A nadaje się do sporządzania węży do benzyny, benzenu, kwasów, wszelkich uszczelk o dowolnej postaci, aż do sznurów uszczelniających włącznie, oraz w produkcji kabli zamiast płaszczu ołowianego.

Nie nadaje się do sporządzania opon z powodu małej wytrzymałości na ścieranie.

Materiał ten posiada charakterystyczny zapach, więc nie może mieć zastosowania tam, gdzie zapach ten przeszkadza. Nie może więc być użyty zamiast gumy do wyrobu artykułów chirurgicznych, w przemyśle spożywczym, odzieżowym itd.

Główne jego zastosowanie — do celów technicznych i tutaj góruje on nad wszystkimi elastycznymi materiałami dzięki swojej wszechstronnej odporności.

A. P.

## W. BRYTANIA

### Chromatografia makrocząsteczek

Nature, 163, 235, (1949). Chemical News 27, 1041 (1949).

Najnowsze prace S. Claessona (Szwecja) dotyczą chromatografii wielkocząsteczkowej i polimerów, jak polimerów metakrylanu metylu, oktanów poliwinylowych, nitrocelulozy itp. Prace te wykazały, że adsorpcja zmniejsza się ze wzrastającym ciężarem cząsteczkowym. Ta zmiana własności adsorpcyjnych w stosunku do substancji niskocząsteczkowych zachodzi przy substancjach o ciężarze cząsteczkowym od 5.000 do 10.000. Większa precyzja rozdzielania w zestawieniu z dawniejszymi pracami nad chromatografią polimerów została osiągnięta przez zastosowanie pomiarów refraktometrycznych do charakteryzacji i identyfikacji rozdzielonych na kolumnie substancji. Jako adsorbent używany był węgiel aktywowany.

Claesson podaje, że wyniki analiz pozwalają na określenie stopnia polimeryzacji, stopnia rozgałęzienia i obecności charakterystycznych grup końcowych w łańcuchu polimeru.

Arne Tiselius podaje możliwości chromatografii białek oparte na frakcjonowanym wysalaniu na kolumnie np. siarczanem amonu. Siarczan amonu wpływa nie tylko na poszczególne białka, ale i na strukturę samego adsorbenta. W rezultacie tak przeprowadzonej analizy, białka, które nie są zatrzymywane przez takie adsorbenty jak żel krzemionkowy, czy celuloza, są na nich selektywnie zaadsorbowane i następnie rozdzielane na zasadzie różnicy we współczynnikach załamania.

K. R.

### Najnowsze wyniki przestrzennej analizy chromatograficznej

A. J. Woiwood, F. V. Linggood. Nature 163, 218 (1948). Roy Markham, J. D. Smith. Nature 163, 250 (1949).  
Nature, 163, 272, (1949).

Przestrzenna analiza chromatograficzna przynosi stale ciekawe i ważne wyniki badań poszczególnych komórek, czy też procesów biologicznych. A. J. Woiwood i F. V. Linggood (1) donoszą, że analizując tą metodą hydrolizaty białka toksyny i toksoidu dyfterytu, stwierdzili w toksoidzie brak tyrozyny przy jednoczesnej jej obecności w hydrolizacie białka toksyny.

Drugą ciekawą dziedziną, opracowywaną przy pomocy przestrzennej analizy chromato-

graficznej, są kwasy nukleinowe komórek wirusów. Kwasy nukleinowe po uprzedniej hydrolizie zasadowej amoniakalnej, lub też kwaśnej, przy pomocy kwasu mrówkowego i solnego są chromatografowane na papierze filtracyjnym w atmosferze nasyconej amoniakiem przy użyciu butonalu jako rozpuszczalnika. Analiza tego rodzaju pozwala na zbadanie poszczególnych kwasów nukleinowych, jak też i charakterystycznych zmian zachodzących w czasie.

K. R.

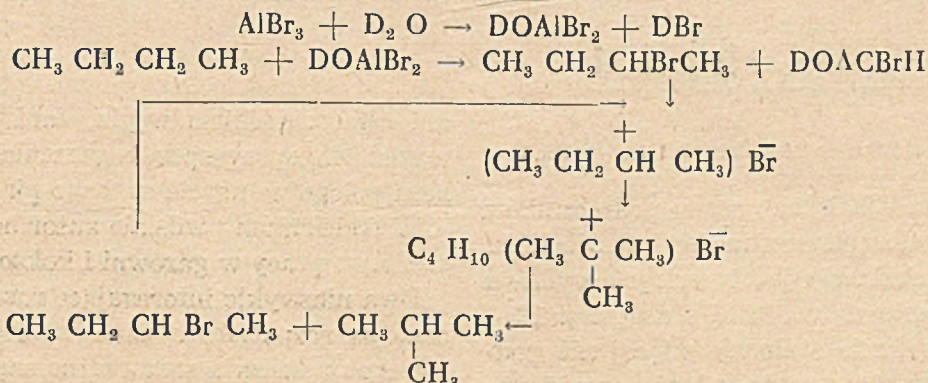


## Nowe osiągnięcia w dziedzinie chemii węglowodorów

Nature, 163, 272, (1949)

Szereg patentów zostało opracowanych i wydanych w związku z techniczną produkcją węglowodorów o długich rozgałęzionych łańcuchach. Związki tego typu stanowią bardzo cenne paliwo dla motorów samolotowych. Prace poszły w kierunku wykorzystania i przerabiania węglowodorów występujących w ropie naftowej. Z jednej strony przeprowadzana jest izomeryzacja związków o budowie nierozgałęzionej, z dru-

giej strony, przez odpowiednią kondensację niskocząsteczkowych węglowodorów z olefinami, przedłużane są łańcuchy węglowe. Najbardziej czynnym katalizatorem w procesie izomeryzacji okazały się haloidki glinu działające w obecności wody. Doświadczenia Wackhera i Pines'a z ciężkim wodorem wskazują na następujący przebieg reakcji:



Kondensacja izowęglowodorów z olefinami przeprowadzana jest w obecności kwasu siarkowego lub fluorowodoru. Gdy chlorek glinu jest użyty jako katalizator, możliwa jest kondensacja węglowodorów normalnych z olefinami przy jednoczesnej izomeryzacji węglowodoru parafinowego.

W związku z szerokim zapotrzebowaniem na butadien i styren, które są ważnymi związkami przy produkcji syntetycznej gumy, opracowano metodę katalitycznego odwodorowania odpowiednich związków tj. butanu i etylobenzenu.

Reakcja odwodorowania butanu przeprowadzana jest dwustopniowo: do butenu w obecności tlenku chromu i glinu jako katalizatorów w temp. 450 — 490° i następnie do butadienu przy nieco podwyższonej temperaturze i w obecności pary wodnej. Etylobenzen jest przeprowadzany w styren w obecności tego samego typu katalizatora przy czym dla uniknięcia niepożądanego natychmiastowej polimeryzacji powstającego styrenu dodawana jest siarka do mieszaniny reagującej.

K. R.

## K O M U N I K A T

Podajemy przemówienie Dyrektora inżyniera T. Kropczyńskiego, wygłoszone na Naradzie gospodarczej w Chorzowie w dniu 23 maja b. r.

Staję dziś na trybunie z satysfakcją — nie jako dyrektor, dziś będą za nas mówiły fabryki, przodownicy pracy i załogi — przemawiam jako przewodniczący Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Zaproszenie nas na dzisiejszą naradę świadczy o tym, że Związki Zawodowe Przemysłu Chemicznego oczekują od członków naszego Stowarzyszenia wykonania zobowiązania. — Chciałbym omówić i zastanowić się nad tym, czy jesteśmy dostatecznie przygotowani i czy sprostamy zadaniu.

My, inżynierowie i technicy znaleźliśmy się do pewnego stopnia izolowani, wypadliśmy po za przemysł chemiczny.

Organizacja inżynierów i techników powstała w roku 1936, a w dziesięć lat po tym, tj. w roku 1946 została restytuowana. Zdaję sobie z tego sprawę, że praca nasza nie jest pełna. Ograniczyliśmy się do akcji szkolenia, oświatowej i wycieczkowej. To jest za mało i nie wyczerpuje naszej tendencji pracy. Tak dalej być nie może! Zaproszenie dzisiejsze zobowiązuje nas. — Zarząd Główny Zjednoczenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego postawił znacznie szerszy program pracy i rozpracowuje ten temat.

- 1) Na ostatnich zebraniach omawiano zagadnienie współzawodnictwa pracy. Zadaniem naszym jest opracowanie nowego sposobu podejścia do wprost przeciwnego pojęcia, jakie się utarło w ustroju kapitalistycznym, tj. że człowiek jest niewolnikiem człowieka! Do opracowania tego pojęcia jesteśmy powołani my, inżynierowie i technicy.
- 2) Również zagadnienie narad wytwórczych, w których braliśmy dotychczas raczej mechaniczny udział, będzie przez Stowarzyszenie

opracowane i udział członków dokładnie określony.

- 3) Wzięliśmy sobie za zadanie szkolenie nowych kadr, kadr Z.M.P. i działalność ta musi być jaknajbardziej rozszerzoną.

Stawiamy się do dyspozycji Towarzyszy przemysłu chemicznego!

Korzystajcie z naszych usług. Apelujcie do nas!

Chcemy wspólnie z Wami stać w szeregach, które będą tworzyć Ojczyznę świata pracy — Polskę socjalistyczną!

## Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

A. M. Cameron.

Chemistry in relation to fire risk and fire extinction 1948 \*).

Jest to jedna z książek serii podręczników dla techników ubezpieczeniowych i strażackich. Książka doczekała się już trzeciego wydania (pierwsze ukazało się w 1933, a drugie w 1944 r.). Obecne wydanie stało się więcej niż podręcznikiem: jest to swego rodzaju encyklopedia chemii przeciwpożarowej.

Książka daje wstępne pojęcia o reakcjach egzo- i endotermicznych, o paleniu się, o płomieniu. Daje szczegółowsze wiadomości o własnościach gazów biorących udział w reakcjach palenia się, wybuchowych mieszkach gazowych, o palnych cieczach, ciałach stałych, o materiałach wybuchowych. Każdy opis substancji zawiera opis warunków, w jakich substancja może stać się źródłem pożaru lub wybuchu i jakie środki ostrożności należy zachować, aby zapobiec niebezpieczeństwu. Omawiane też są szczególne cechy charakteryzujące palenie się każdej substancji i jakimi środkami należy gasić pożar. Np. bardzo cenna jest wskazówka, że płomień fosforu białego łatwiej zgasić nie czystą wodą, lecz wodą zawierającą substancję zwilżającą, chociażby np. dodatek mydła.

Opisane są pewne wypadki zapalenia się i wybuchu, trudne do wytłumaczenia, ale ważne jako przestroga w manipulowaniu danymi substancjami. Np. na str. 111 opisany jest wypadek zapalenia się potasu w chwilę po otworzeniu słoika z substancją, gdy wyjmowano kawałek metalu. Na str. 112 opisane są cechy pożaru magnezu, którego nie można gasić ani wodą,

ani czterochlorkiem węgla, ani dwutlenkiem węgla. Najlepszy sposób gaszenia pożaru magnezu polega na użyciu suchego piasku itd.

W oddzielnym rozdziale autor omawia bezpieczeństwo pracy w gazowni i koksowni.

Dwa niezwykle interesujące rozdziały poświęcone są rozpatrzeniu samorzutnego zapalenia się. Autor omawia samorzutne zapalenie się bawełny i innych włókien celulozowych, olejów schnących, węgla, siana, siarczków itd.

Oddzielne rozdziały autor poświęca: wybuchom pyłu, warunkom bezpieczeństwa jakich należy przestrzegać w magazynach, wreszcie ostatni rozdział poświęca metodom gaszenia pożaru.

Trudno w książce traktującej o tak wielu sprawach uniknąć pewnych przeoczeń. Takie przeoczenia znajdujemy w rozdziale poświęconym materiałom wybuchowym, w którym np. na str. 152 autor podaje, że dynamit jest ziemią okrzemkową nasyconą nitrogliceryną, czyli podaje skład dynamitu, który wyszedł z użycia już kilkadziesiąt lat temu, a został zastąpiony dynamitem żelatynowym. Również przytacza autor nie używaną już ultranitroanilinę, a nie wspomina o takim materiale jak tetryl, podobnie jak i o innych nowszych materiałach wybuchowych.

Mimo tych drobnych usterek całość jest bardzo cennym zbiorem wiadomości, który winien się znaleźć w rękach każdego kierownika straży ogniowej, szczególnie w ośrodkach przemysłowych, każdego inspektora bezpieczeństwa w fabrykach i wreszcie wszystkich tych kierowników produkcji i magazynów, którzy mają do czynienia z materiałami grożącymi zapaleniem się lub wybuchem.

T. U.

\*) Uwagi o niniejszej książce były już umieszczone na łamach naszego pisma. Obecnie podajemy je w innym naświetleniu.

# STATYSTYKA

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY W MAJU 1949 R.

Plan Przemysłu Chemicznego za m-c maj br. został pod względem wartości produkcji wykonany w 111,4 proc.

Należy podkreślić, że warunki obiektywne dla osiągnięcia tak wysokiego przekroczenia planu były raczej niekorzystne. Składały się na nie: znaczna ilość świąt przypadających na ten miesiąc, oraz przeprowadzane, zgodne z planem, remonty kilku wytwórni o poważnym ciężarze produkcyjnym.

Osiągnięte wyniki należy przypisać stałemu wzrostowi współzawodnictwa i zapałowi załóg w związku z „Czynem 1-szo Majowym“. O słuszności tego twierdzenia świadczy zestawienie, w którym przekroczenie planu w styczniu br. przyjęto za 100.

Styczeń	100,0
Luty	103,8
Marzec	107,5
Kwiecień	105,9
Maj	107,9

Wykonanie ilościowe planu również wykazuje bardzo znaczny wzrost i to zarówno w artykułach, których produkcja stale utrzymywała się na wysokim poziomie,

jak i w tych, które stanowiły dotychczas „wąskie przejścia“ przemysłu chemicznego.

Osiągnięcia ilościowe przedstawiają się następująco:

Soda kalcynowana	111,5%
Soda kaustyczna	109,2%
Dwuchromiany	104,3%
Szkoło wodne sod. i potas.	115,1%
Koks	105,9%
Benzol mot. i oczysz.	115,1%
Superfosfat	104,9%
Azotniak	98,1%
Sól glauberska	110,4%
Elektrody węglowe	104,7%
Barwniki	123,8%
Kwas octowy sur.	102,8%
Smoly prep. i drog.	116,3%
Karbid	98,4%
Siarczan amonu	126,6%
Ultramaryna	113,1%

Ponadto w okresie sprawozdawczym uruchomiono szereg nowych produkcji w grupie wyrobów organicznych.

## PRZEMYSŁ CHEMICZNY W CZERWCU 1949 R.

Plan Przemysłu Chemicznego za m-c czerwiec br. został pod względem wartości produkcji wykonany w 110,6%. Obniżenie wartości produkcji w stosunku do m-ca maja spowodowane zostało przez planowane postoje (remonty) w wytwórniach przemysłu gumowego. W poszczególnych Zjednoczeniach sytuacja kształtowała się następująco:

Przemysł Nieorganiczny	113,8%
„ Nawozów Sztucznych	109,5%

Przemysł Gazów Technicznych	103,5%
„ Koksochemiczny	108,2%
„ Gazów koksowniczych	114,9%
„ Suchej Destylacji Drewna	118,5%
„ Farmaceutyczny	106,4%
„ Gumowy	103,5%
„ Farb i Lakierów	117,9%
„ Organiczny	109,1%
PEKACHEM	130,7%

Prenumerata roczna 2000.— zł., 1/2 roczna 1000

Cena numeru 200.— zł.

### PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbanski Tadeusz, Prof. Świderek Marian,  
Prof. Leśniński Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamoyski Tadeusz,

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 50.000 zł., 1/2 strony 30.000 zł., 1/4 strony 20.000 zł., 1/8 strony 10.000 zł.

# MIESZANKI PRZECIWDRZEWNE

do smarowania ochronnego przed rdzewieniem części metalowych w czasie magazynowania i transportu lub pracy w nieodpowiednich warunkach atmosferycznych

Mieszanka	Nr 1	—	średnia	—	Compound Rust Preventive Medium
"	Nr 2	—	ciężka	—	Compound Rust Preventive Heavy
"	Nr 3	—	cienko-warstwowa	—	Compound Rust Preventive Thin
"	Nr 4	—	Grease	Azbestos	
"	Nr 5	—	cecha 52	— C — 3275 — 55	Compound Top Coating
"	Nr 7	—	"	51 — C — 1615 — 50	Compound Sealing Dipooating
"	Nr 8	—	"	52 — C — 3099 — 55	Compound Insulation Ignition
"	Nr 10	—	"	14 — C — 327	Compound Rust Preventive Extra-Heavy

**Ceny hurtowe mieszanek wraz z oryginalnym opakowaniem brutto za netto za 100 kg franco stacja odbiorcza**

Mieszanka Nr 1	zł 4720.—	mieszanka Nr 5	zł 2800.—
" Nr 2	" 3040.—	" Nr 7	" 9200.—
" Nr 3	" 6560.—	" Nr 8	" 4560.—
" Nr 4	" 5600.—	" Nr 10	" 5600.—

**Zamówienia prosimy kierować pod adresem:**

**Centrala Handlowa Przemysłu Chemicznego  
Warszawa, ul. Mł. Jugosłowiańskiej 18**

**oraz wszystkie Hurtownie C. H. P. CH.**

(Przy zakupach w Hurtowniach powyższe ceny rozumieją się loco magazyn Hurtowni)