

PRZEMYSŁ CHEMICZNY



ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

ROCZNIK (26) III

TREŚĆ:

	Str.
Badanie stopnia czystości etylobenzenu — <i>Prof. W. Świętoślowski</i>	149
Acetylen jako surowiec chemiczny — <i>Prof. T. Urbański</i>	153
Zagadnienie syntezy paliw płynnych — <i>Dr. A. Jarzyński</i>	164
Zagadnienie pracy i płacy w przemyśle chem. — <i>Inż. A. Pilc</i>	175
Z półki księgarskiej:	
T. Miłobędzki. Szkoła analizy wagowej i miareczkowej. — <i>Prof. M. Kowalski</i>	180
Ze świata:	
Z za oceanu — <i>W. S.</i>	181
Przemysł szwedzki — <i>Prof. E. Trepka</i>	183
Przegląd zagranicznej prasy technicznej:	
Austria	
Przemysł chemiczny w Austrii — <i>Z. R.</i>	185
Francja	
Czerwony szlam — <i>Z. R.</i>	187
W. Brytania	
Plastyki — <i>J. C.</i>	187
U. S. A.	
Uwodornienie dwunitryli — <i>J. C.</i>	188
Z. S. R. R.	
Laboratorium fabryczne — <i>J. C.</i>	189
Statystyka	191

CONTENTS:

	Page
Ethylbenzen Purity Test — <i>by Prof. W. Świętoślowski</i>	149
Acetylene as a raw material — <i>by Prof. T. Urbański</i>	153
Problem of Synthesis of Liquid Fuels — <i>by Dr. A. Jarzyński</i>	164
Labour and Salaries-Problem in Chemical Industry— <i>by A. Pilc</i>	175
From the Bookshelf	
„Gravimetric and volumetric Analysis“ — <i>Prof. T. Miłobędzki</i> — <i>by Prof. M. Kowalski</i>	180
From the World	
Over the Ocean — <i>by W. S.</i>	181
Swedish Industry — <i>by Prof. E. Trepka</i>	183
Review of foreign technical Press:	
Austria	
Chemical Industry in Anstria — <i>by Z. R.</i>	185
France	
Red Mud — <i>by Z. R.</i>	187
Great Britain	
Plastics — <i>by J. C.</i>	187
U. S. A.	
Hydrogenation of Dinitriles — <i>by J. C.</i>	188
U. S. S. R.	
Plant — Laboratory — <i>by J. C.</i>	189
Statistics	191

STEFAN PYZ i S-ka

Warszawa, Marszałkowska 150, róg Kredytowej

MASZYNY DLA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO:

autoklawy, granulatory, młynki, tabletkarki,
mieszadła do maści, do napełniania tub, do
druku ampulek, suszarki, aparaty desylacyjne.

Wagi i odważniki precyzyjne.

Szkło i porcelana laboratoryjna, przybory laboratoryjne.

DYPLOMOWANYCH:

INŻYNIERA CHEMIKA z praktyką w przemyśle
TECHNIKÓW CHEMIKÓW
TECHNIKÓW MECHANIKÓW
ŚLUSARZY I TOKARZY

POSZUKUJĄ

Państwowe Zakłady Przemysłu Gumowego „GENTLEMAN”

ŁÓDŹ, UL. LIMANOWSKIEGO 156.

WARUNKI DO OMÓWIENIA. OFERTY WRAZ Z ŻYCIORYSEM I ODPISAMI ŚWADECTW NALEŻY
KIEROWAĆ DO DYREKCJI FIRMY.

4347
Badanie stopnia czystości etylobenzenu

Prof. Wojciech Świętosławski
Politechnika Warszawska



Etylobenzen produkowany jest w bardzo znacznych ilościach z benzenu za pomocą katalitycznej reakcji przyłączenia etylenu. Ponieważ substancja ta przez odwodornienie przekształca się na styren, który nie może zawierać pewnych zanieczyszczeń, warunki odbioru etylobenzenu są bardzo rygorystyczne. Doświadczenie wykazało, że zanieczyszczenie 0,04% dwuetylobenzenu jest niedopuszczalne, gdyż przy odwodornianiu tworzy się dwuwinylobenzen wprowadzający poważne zakłócenia podczas polimeryzacji styrenu.

W Stanach Zjednoczonych istnieje bardzo uproszczona metoda wykrywania dwuetylobenzenu w etylobenzenu. Polega ona na destylacji z kolbki Englera oznaczonej ilości preparatu oraz na zanotowaniu gwałtownego skoku temperatury kondensacji w czasie, gdy się oddestylowują resztki cieczy z kolbki. Metodą tą posługują się zazwyczaj wytwórnie, produkujące masowo etylobenzen, przy czym próbka jest brana wprost z kolumny rektyfikacyjnej. Ponieważ metoda tak bardzo uproszczona nie daje stuprocentowej gwarancji dokładnego oznaczenia zawartości dwuetylobenzenu w etylobenzenu, zaproponowano autorowi tego artykułu przeprowadzenie próby, czy metoda ebulliometryczna nie mogłaby dać wyników powniejszych.

Do zapoznania się z metodą ebulliometryczną oraz do wykonania odpowiednich badań wydelegowano do instytutu Mellon w Pittsburgu dwóch chemików, pracujących w wielkiej wytwórni butadienu i etylobenzenu, zwanej w skróceniu „Kobuta”. L. W. Royer i R. L. Iverson zo-

stali wydelegowani przez wspomnianą firmę. Przeprowadzili oni z wielkim oddaniem i w krótkim czasie odnośne badania.

„Rubber Reserve Division“, organizacja, urzędująca w stolicy Stanów Zjednoczonych, udzieliła zezwolenia na ogłoszenie drukiem wyników badań¹⁾. Metoda ebulliometryczna została przyjęta do rozstrzygania sporów, powstających pomiędzy odbiorcą a wytwórcą etylobenzenu.

W czasie wykonywania pomiarów wykryto zjawiska, których istnienia nie podejrzewano. Okazało się mianowicie, że w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem atmosferycznym etylobenzen ulega częściowemu rozkładowi, połączonemu zapewne z utlenianiem. Ponieważ zaś produkty utleniania podwyższają punkt wrzenia etylobenzenu, każda rektyfikacja, przeprowadzona celem dalszego oczyszczenia substancji, prowadziła raczej do jej zanieczyszczenia. Zjawisko to występowało bardzo wyraźnie, gdy destylację prowadzono w ten sposób, że do kondensatora miało dostęp powietrze. Nieznaczny, lecz dostrzegalny rozkład zanotowano nawet wówczas, gdy prowadzono destylację w atmosferze azotu, zawierającego ułamki procentu tlenu. Okoliczność ta sprawiła, że najczystszy preparat, otrzymany za pomocą starannej rektyfikacji i na kolumnie bardzo sprawnej, okazał się nie dosyć czysty. Badany na stopień czystości za pomocą metody ebulliometrycznej wykazał różnicę pomiędzy temperaturą wrzenia i kondensacji równą 0,010°C, co wskazywało, że preparat był czwartego stopnia czystości. Był to najczystszy produkt, jakim rozporządzaliśmy.

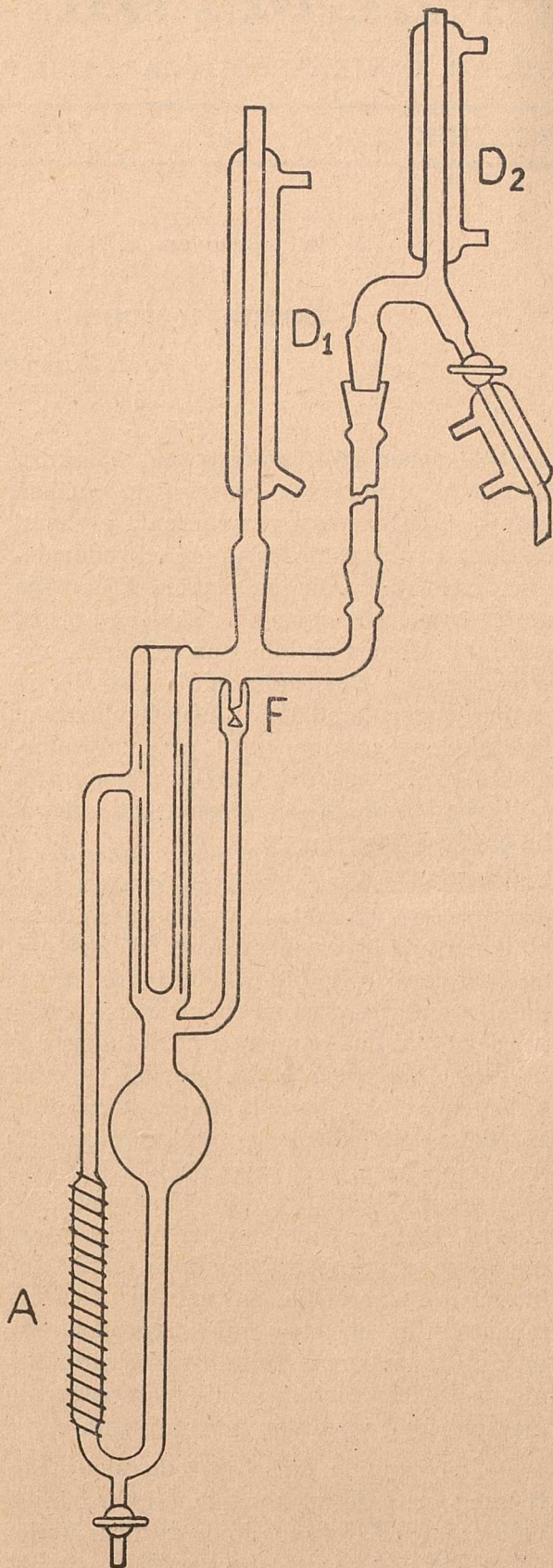
Jest rzeczą możliwą, że próbki, pobierane wprost z kolumny destylacyjnej w wytwórni zawierały mniej produktów utleniania i dlatego próba na zawartość dwuetylobenzenu wypadła korzystniej, aniżeli gdyby tę samą próbkę przepuszczono raz jeszcze przez kolumnę laboratoryjną, gdyż kolumna ta w mniejszym stopniu zabezpiecza preparat przed utlenianiem.

Należy zaznaczyć, że etylobenzen, otrzymywany w technice, zawiera oprócz małych ilości dwuetylobenzenu i innych wysokowrzących zanieczyszczeń, powstałych głównie dzięki jego utlenieniu, również pewną ilość benzenu.

Royer i Iverson udowodnili, że domieszka ta może być całkowicie usunięta przez oddestylowanie ośmiu lub dziesięciu procentów próbki badanej. Istotnie, po zmieszaniu w ebuliometrze różnicowym znormalizowanym preparatu niezawierającego benzenu, z pewną jego ilością można było usunąć benzen za pomocą destylacji. Po usunięciu benzenu i wprowadzeniu bardzo nieznacznej poprawki na termiczny rozkład, etylobenzen posiadał ten sam punkt wrzenia i kondensacji, co przed zanieczyszczeniem go benzenem. Z tego też względu obecność benzenu nie komplikowała analizy na zawartość wysokowrzących zanieczyszczeń etylobenzenu.

Doświadczenie wykazało, że pomiar temperatur wrzenia i skroplenia preparatu otrzymanego po usunięciu benzenu nie dawał podstawy do dokładnego oznaczenia zawartości dwuetylobenzenu. Różnice pomiędzy wspomnianymi temperaturami, znalezione dla preparatów, zawierających znaczne ilości dwuetylobenzenu, były za małe. Dlatego też należało różnice te powiększyć przez oddestylowanie pewnej ilości etylobenzenu.

W tym celu należało dołączyć do ebuliometru różnicowego kolumnę rektyfikacyjną, tak, jak to jest pokazane na rys. 1. Dla czytelnika polskiego dodać należy, że kształt gniazda, służącego do umieszczenia termometru rtęciowego Beckmanna jest na rysunku nieco zmieniony w porównaniu z licznymi rysunkami w polskim wy-



Rys. 1.

Ebuliometr pojedynczy zaopatrzony w kolumnę destylacyjną stosowany do mikroanalitycznego oznaczenia zawartości wysokowrzących zanieczyszczeń.

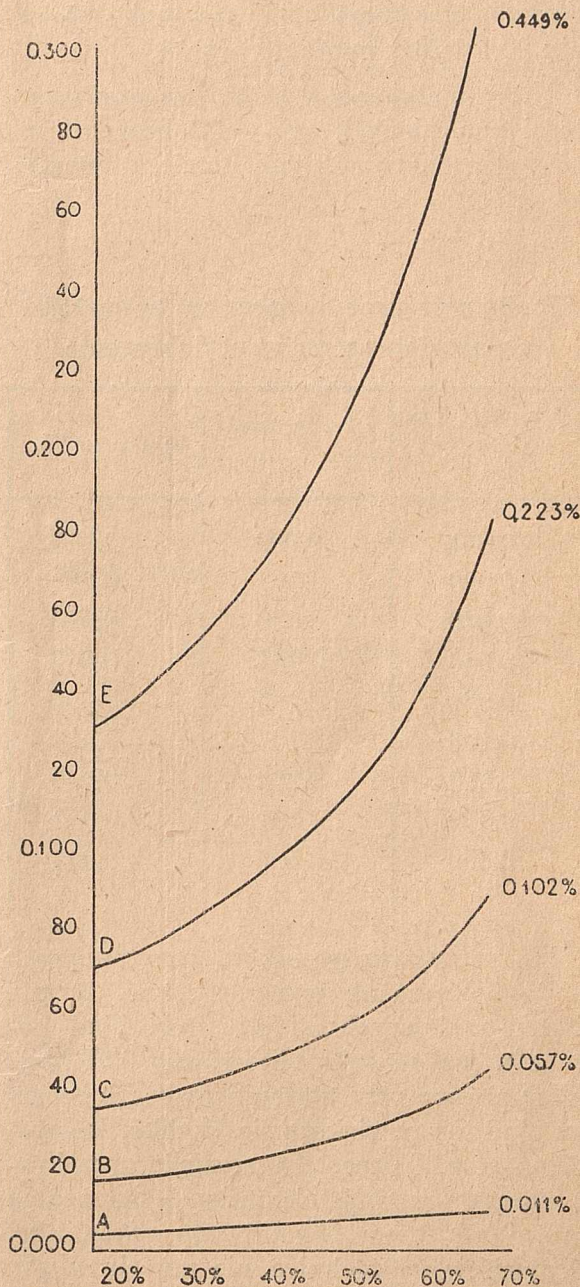
daniu ebulliometru lub też w artykułach drukowanych w „Rocznikach Chemii“ i innych czasopismach europejskich. Kształt tego gniazda został dostosowany do termometrów Beckmana starego typu. Termometry te są dotychczas używane w Stanach Zjednoczonych, mimo, że jedna z firm opracowała już sposób wyrobienia termometrów udoskonalonych, wprowadzając bardzo ciekawe ulepszenie w konstrukcji skali, które umożliwia używanie mikroskopów do odczytywania temperatur z dokładnością do 0,0005°C.

Sposób ilościowego oznaczenia benzenu nie budzi większego zainteresowania, gdyż w zasadzie nie różni się od typowych oznaczeń mikroanalizy, prowadzonych metodą ebulliometryczną.

Inaczej rzecz się ma z analizą zawartości dwuetylobenzenu. W tym wypadku zastosowano, zarówno jak w innych podobnych, metodę pomiarów porównawczych. Polegała ona na zbadaniu zależności pomiędzy procentową ilością oddestylowanej próbki, a przyrostem temperatury wrzenia pozostałej cieczy. Destylację prowadzono w ściśle określonych warunkach, utrzymując niezmiennie natężenie prądu w ogrzewaczu elektrycznym, oblegającym jednostajnie powierzchnię naczynia ebulliometrycznego, zawierającego na początku 120 cm³ cieczy badanej. Sprawność kolumny odpowiadała w przybliżeniu 11 lub 12 półkom teoretycznym. Na rys. 2 podane są krzywe A, B, C, D i E otrzymane dla próbek, zawierających w chwili rozpoczęcia badania 0,011; 0,057; 0,102; 0,223 oraz 0,449% dwuetylobenzenu. Charakter krzywych zbadano, oznaczając temperatury wrzenia pozostałych po oddestylowaniu od dwudziestu do siedemdziesięciu procentów cieczy. Bliższe zbadanie otrzymanych krzywych wykazało, że istnieje prosta zależność pomiędzy temperaturami wrzenia, a ilościami cieczy, pozostałej w ebulliometrze po dwóch kolejno przeprowadzonych destylacjach. Royer i Iverson znaleźli, że można się posługiwać dwoma równaniami do oznaczania stężenia początkowego dwuetylobenzenu.

Równanie pierwsze:

$$\frac{10 x}{3} - \frac{10 x}{8} = \frac{0,01 t}{0,027}$$



Rys. 2.

Krzywe, wykazujące zmiany w temperaturze wrzenia próbek etylobenzenu, zanieczyszczonych znacznymi ilościami dwuetylobenzenu. Na osi rzędnych podano przyrosty temperatury wrzenia, na osi odciętych procentowo ilości oddestylowanej cieczy.

po przekształceniu przybierało postać:

$$X = 1.780 t \quad (1)$$

W równaniu tym X jest poszukiwanym stężeniem dwuetylobenzenu, a $t = t_{10} - t_{20}$ — różnicą temperatur wrzenia cieczy po kolejnym oddestylowaniu 20% i 70% pobranej próbki.

Niżej podajemy wyniki oznaczeń wartości znalezionych dla etylobenzenu, zanieczyszczonego różnymi ilościami dwuetylobenzenu:

Ebuliometryczne oznaczenia zawartości dwuetylobenzenu w etylobenzenu

zawartość dwuetylobenzenu w %	Obl. według wzoru (1) w %	Różnica w %
0,011	0,009	— 0,004
0,020	0,019	— 0,001
0,040	0,030	— 0,010
0,046	0,044	— 0,002
0,091	0,085	— 0,006
0,100	0,103	— 0,003
0,212	0,203	— 0,009
0,398	0,361	— 0,032
0,550	0,507	— 0,043

Na podstawie wyników przytoczonych w tabelicy można wywnioskować, że dla stężeń mniejszych od 0,1 proc. błąd pomiarów jest mniejszy lub równy 0,01 proc. W miarę wzrostu stężenia dwuetylobenzenu błąd ten powiększa się szybko, osiągając — 0,043 proc. dla stężenia, przekraczającego czternastokrotnie dopuszczalną zawartość tego szkodliwego składnika. Oczywiście, w technice nie ma się nigdy do czynienia z tak wielką zawartością etylobenzenu.

Drugie równanie:

$$\frac{10 X}{8} = \frac{0,01 (t_{20} - t)}{0,0024}$$

lub

$$X = \frac{0,08 (t_{20} - t)}{0,00024} \quad (2)$$

oparte jest na oznaczeniu różnicy pomiędzy temperaturą wrzenia próbki do oddestylowania 20 proc. materiału wyjściowego a temperaturą wrzenia etylobenzenu wzorcowego, będącego zazwyczaj preparatem czwartego stopnia czystości.

Niżej przytoczone są wyniki obliczeń, otrzymanych dla tych samych roztworów z zastosowaniem drugiego wzoru:

Ebuliometryczne oznaczenia zawartości dwuetylobenzenu w etylobenzenu

zawartość dwuetylobenzenu w %	Obl. wg wzoru (2) w %	Różnica w %
0,011	0,033	0,022
0,020	0,039	0,019
0,040	0,059	0,019
0,046	0,039	0,007
0,091	0,096	0,005
0,100	0,104	0,007
0,212	0,199	0,013
0,398	0,374	0,024
0,550	0,501	0,49

Wzór daje nieco mniej pewne wyniki dla roztworów, zawierających mniejsze ilości dwuetylobenzenu. Stosowanie jego jest połączone z uproszczeniem samej analizy i skróceniem czasu jej wykonania. Poza tym użycie tej skróconej metody oparte jest na założeniu, że w wytwórni etylobenzenu będzie zawsze do rozporządzenia dostateczna ilość etylobenzenu dość czystego do użycia, jako substancji wzorcowej.

Na zakończenie należy zaznaczyć, że dzięki małej odporności etylobenzenu na działanie wysokiej temperatury i tlenu, każdy z preparatów przeddestylowanych zawiera pewną ilość wysokowrzących składników,

nie będących dwuetylobenzenem. Stąd też wyniki analiz są raczej zawsze za wysokie, jeżeli chodzi o ten szkodliwy składnik. Nie liczono się dotychczas z wpływem tych postronnych domieszek. Przyszłe badania wykażą, czy postępowanie było słuszne.

¹⁾ Świętosławski, Ebulliometric Measurements, str. Reinhold Publ. Corp., New-York (1945) str. 30 oraz 135—139.

²⁾ ibid. str. 30, rys. 19,

³⁾ ibid. str. 137, rys. 44.

S U M M A R Y

Ethylbenzene Purity Test.

An ebulliometric method of determination of diethylbenzene in ethylbenzene has been described. The accuracy varies from 0,003 to 0,02 percent dependently upon the concentration of diethylbenzene in the sample. The value was found for the sample contaminated with 0,4 percent of this compound. Such a high impurity content is never encountered in the manufactured ethylbenzene.

Acetylen, jako surowiec chemiczny

Prof. Dr T. URBAŃSKI

Odczyt wygłoszony w Gliwicach dn 21 maja 1947 r. w ramach cyklu wykładów zorganizowanych przez Politechnikę Śląską, Instytut Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

W S T Ę P.

Acetylen jest wielką indywidualnością chemiczną: podlega niezwykle różnorodnym reakcjom i dzięki temu stanowi jeden z najważniejszych surowców chemicznych, który zyskuje co raz większe znaczenie. Nie więc dziwnego, że kraj o najbardziej rozwiniętym przemyśle chemicznym — Niemcy — szczególną wagę przywiązywał do chemii acetyleny. O znaczeniu, jakie posiadał acetylen w tym kraju, świadczą chociażby następujące liczby:

w 1942 r. wyprodukowano w Niemczech
1472000 ton karbidu,

podczas gdy kraj o silnie rozwiniętym przemyśle elektro-chemicznym — Francja — nigdy w produkcji nie przekroczyła 170.000 ton rocznie.

Wszyscy pamiętamy przedwojenną tablicę niemiecką „Azetylenbaum“, w której z pnia acetylenowego wyrastają gałęzie przeróżnych związków organicznych. Od chwili ukazania się tej tablicy zaznaczył się jednak duży postęp i drzewo acetylenowe powiększyło się nie tylko o szereg

nowych związków, ale również i szereg nowych reakcji.

Wyjątkową reaktywność acetyleny tłumaczymy własnościami termochemicznymi tej substancji.

Jest to bowiem jedna z nielicznych substancji silnie **endotermicznych**. Ciepło tworzenia się z grafitu i wodoru wynosi — 54,8 kal/mol.

Obliczenie **swobodnej energii** szeregu węglowodorów o dwóch atomach węgla i rozmaitym nasyceniu daje liczby następujące:

Acetylen	$\Delta F = 50840$	w temp. 25°
Etylen	„ = 12000	„ „
Etan	„ = 11000	„ „

Liczby te wskazują więc na spadek reaktywności węglowodoru w miarę wysycania wiązań wielokrotnych.

Jeszcze inne podejście może tłumaczyć wyższą reaktywność związków silniej nienasyconych:

Zgodnie z wynikami badań rentgenograficznych odległość między atomami węgla jest tym mniejsza, im bardziej nienasycone jest wiązanie:

C — C w etanie	wynosi	1.55 Å
C = C w etylenie	wynosi	1.33 „
C ≡ C w acetylenie	wynosi	1.20 „

Zbliżenie atomów węgla pociąga za sobą zwiększenie energii wewnętrznej, a co zatem idzie reaktywności substancji. Endotermiczność acetyleny powoduje, że acetylen ma własności wybuchowe, szczególnie wyraźnie zaznaczone w acetylenie skroplonym, czy też zestalonym (t. krzepnięcia — 83°).

Własność ta znalazła zastosowanie praktyczne, zresztą ograniczone, w użyciu acetylenków pewnych metali, jako materiałów wybuchowych **inicjujących** lub **zapalających**.

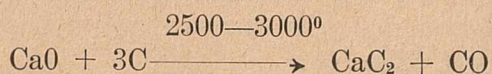
Z drugiej strony wybuchowe własności acetyleny ogromnie utrudniają manipulowanie i transport acetyleny. Jak wiadomo, sprężanie acetyleny nawet pod nieznacznym ciśnieniem powodować może spontaniczny rozkład nieraz połączony z wybuchem. Konieczność nadania acetylenowi postaci łatwej w manipulowaniu doprowadziła do znanego wynalazku G. C l a u d e ' a 1899 tzw. „acétylène dissous“. Acetylen zgodnie z tym wynalazkiem, rozpuszczony jest w acetonie:

W 15° rozpuszcza się 25 objętości acetyleny, a pod ciśnieniem 30 atm — 300 objętości. Czynniki bezpieczeństwa zwiększa się bardzo, gdy stosuje się aceton z masą adsorbującą.

Ostatnio w Niemczech rozwiązano też inne podejście do zagadnienia: osiągnięto tam bezpieczeństwo sprężania acetyleny do wysokich nieraz ciśnień przez rozcieńczenie acetyleny azotem. Tą drogą udało się dokonać szeregu syntez przemysłowych pod ciśnieniem do 30 atm z udziałem acetyleny.

Otrzymywanie acetyleny.

Jak wiadomo, acetylen powstaje z karbidu, który ze swej strony tworzy się z wapna i koksu w temperaturze łuku elektrycznego:



Ważny jest fakt, że stosuje się do tej reakcji koks, a więc węgiel już częściowo wykorzystany jako surowiec chemiczny.

Innym faktem jest, że wydziela się w czasie reakcji **tlenek węgla**, który zazwyczaj spala się, ale może być chwytyany i wyzyskany następnie do reakcji chemicznych. Ostatnio w Niemczech opracowywano urządzenia do uzyskiwania tlenku węgla z pieców karbidowych.

Inną metodą otrzymywania acetyleny, stosowaną w praktyce, jest wprowadzanie metanu przez wirujący łuk elektryczny. Zachodzi reakcja:



Według danych niemieckich (Chemische Werke Hüls A. G.) uzyskiwany tą drogą gaz ma skład:

H ₂ —	55 %
C ₂ H ₂ —	13 %
CH ₄ —	23 %
CO ₂ , N ₂ —	8 %
C ₂ H ₄ —	1 %

Gazowe produkty szybko chłodzi się i następnie oczyszcza zwykłymi sposobami w skruberach a ostatecznie frakcjonuje się pod ciśnieniem.

Ilość acetyleny otrzymana tą drogą była znaczna:

na 646 000 t. karbidu wyprodukowanego w fabrykach I. G. w ciągu 1942 r., wyprodukowano 70 000 t. acetyleny z metanu. w fabrykach I. G.

Przerób acetyleny.

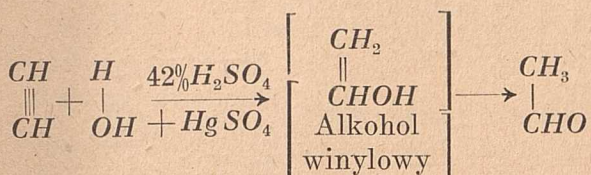
Z pomiędzy pół-produktów otrzymywanych z acetyleny na pierwsze miejsce wysuwa się aldehyd octowy. Następne miejsce zajmuje chlorek winylu. Oto liczby produkcji w niemieckich fabrykach I.G. za 1942 r.:

	aldehyd octowy	325 tys. ton
	chlorek winylu	18 „ „
	chlorowe pochodne etanu	13,8 „ „
	etery winylowe	2,4 „ „
z aldehydu octowego	butadien	82 „ „
	butanol	26 „ „
	kwas octowy	62 „ „
	bezwodnik octowy	21,5 „ „
	octan etylu	14 „ „

Reakcja addycji.

Najbardziej charakterystyczne dla acetyleny są reakcje przyłączenia w miejscu potrójnego wiązania.

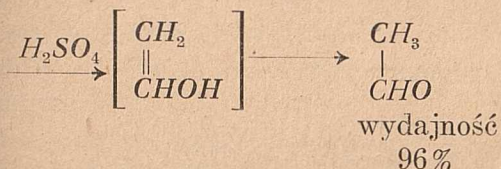
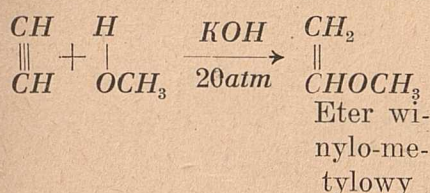
Najbardziej znane jest przyłączenie chloru, kwasów halogeno-wodorowych, wodoru, badane już przez *Bertholleta* od 1863 r., największe jednak znaczenie praktyczne posiada reakcja przyłączenia **wody**, w myśl reakcji *Kuczera* (1881), która daje **aldehyd octowy** według następnego schematu:



(Alkohol winylowy—substancja hipotetyczna — izomeryzuje się natychmiast na aldehyd octowy).

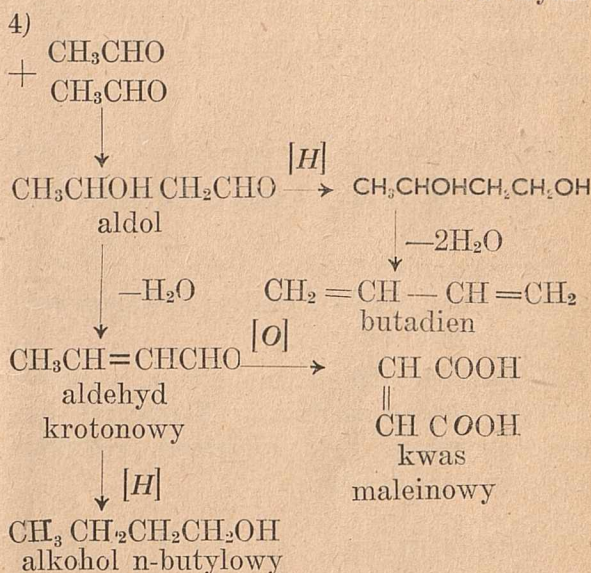
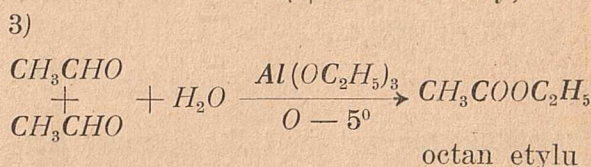
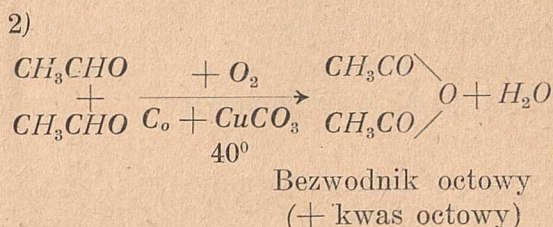
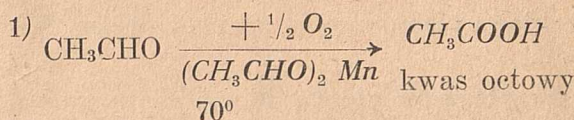
W reakcji tej ostatnio zalecano stosowanie **fluorku boru**, jako środowiska, zamiast kwasu siarkowego.

Nowością w dziedzinie otrzymywania aldehydu octowego jest nast. bieg reakcji, zrealizowany w I. G. Ludwigshafen w skali półtechnicznej przez *W. Reppego*:

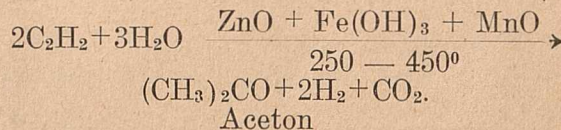


Otrzymany tą drogą aldehyd octowy odznacza się wyższym stopniem czystości, niż wytwarzany w obecności rtęci.

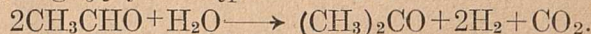
Aldehyd octowy ze swej strony stał się jednym z najważniejszych półproduktów chemicznych, którego wszechstronne zastosowanie praktyczne widoczne jest na kilku nast. przykładach:



Przyłączenie wody do acetyleny może nie zatrzymać się na powstawaniu aldehydu octowego, lecz w pewnych warunkach reakcji—przy wysokiej temperaturze, kontaktach—posunąć się do wytworzenia acetonu.



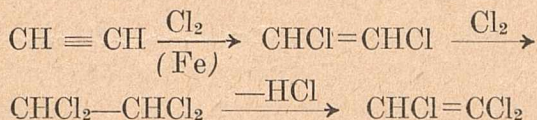
Reakcji tej towarzyszy utlenianie, połączone z wydzielaniem wodoru i CO₂. Mechanizm reakcji nie jest jasny. Możliwe, że przejściowo tworzy się aldehyd octowy, reagujący następnie z H₂O:



Według innej teorii, tworzy się przejściowo kwas octowy, dający octany z metalami, wchodzącymi w skład kontaktów. Octany następnie uległyby znanej reakcji

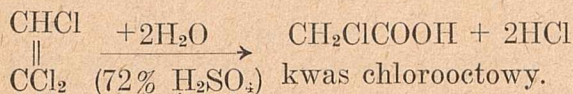
rozkładu technicznego, z utworzeniem acetonu.

Przyłączenie chloru do acetyleny prowadzi do ważnego rozpuszczalnika — czterochloroetanu poprzez dwuchloroetylen. Czterochloroetan pod wpływem alkali odszczepia HCl, dając **trójchloroetylen**:



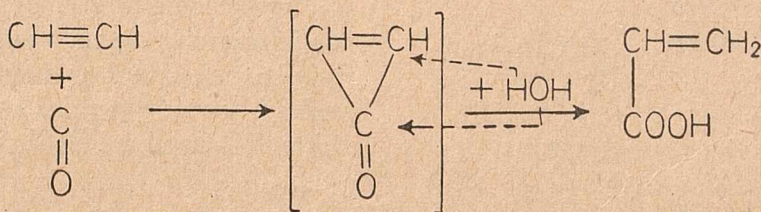
Trójchloroetylen.

Produkt ten jest nie tylko stosowany jako rozpuszczalnik, ale jako substancja wyjściowa do otrzymania kwasu chloroocetowego:



Przyłączenie bromu daje dwubromoetan, ważny składnik paliwa ciekłego, substancję przeciwstukową.

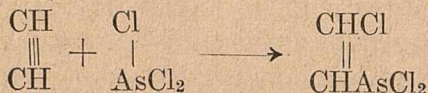
Reakcją bardzo ważną, która w czasie ubiegłej wojny zasilala w Niemczech niedobór **etylenu**, była częściowa redukcja acetyleny na etylen:



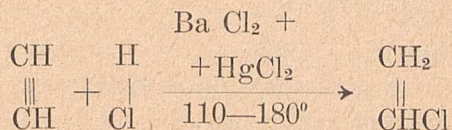
związek hipotetyczny.

Reakcja ta może przebiegać na kontakcie niklowo-chromowym w 200° i 15 atm. ciśnienia. W warunkach tych nie zachodzi dalsza redukcja etylenu na etan.

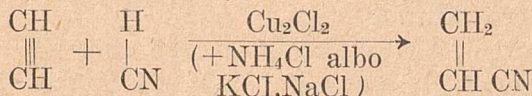
Wynaleziony przez Lewisa w 1917 gaz bojowy, t. zw. Lewisite, otrzymany był również w drodze reakcji przyłączenia trójchlororku arsenu:



Przyłączenie kwasów takich, jak **chlorowódor**, **cyjanowódor** prowadzi do utworzenia winylowych pochodnych: chlorku winylu i akrylonitrylu:

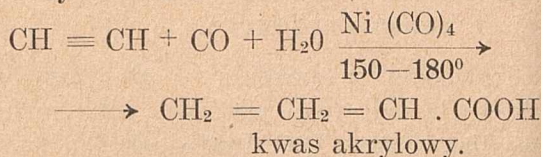


Chlorek winylu służy do wyrobu polimerów pod nazwą: Igelit, Luvitherm, Vinidur, Coroseal i t. p.



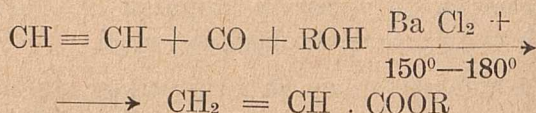
Akrylonitryl (część składowa kauczuku syntetycznego Buna N).

Przykładem bardziej skomplikowanego przyłączenia — dwóch naraz rozmaitych cząsteczek jest reakcja otrzymywania **kwasu akrylowego** z acetyleny, tlenku węgla i wody w obecności katalizatora — czterokarbonylku niklu:



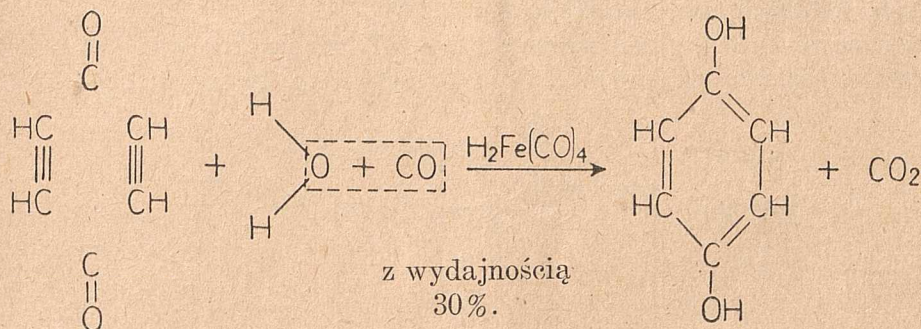
Mechanizm tej reakcji tłumaczymy sobie w następujący sposób:

Stosując alkohole zamiast wody otrzymujemy odrazu estry kwasu akrylowego:

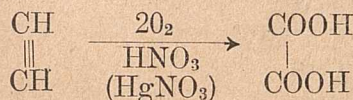


Czterokarbonylek niklu jest katalizatorem, który jest zbiornikiem i przenośnikiem tlenku węgla.

Jak wyjaśnił R e p p e, acetylen, tlenek węgla i woda może w pewnych warunkach reagować w obecności karbonylków metali, tworząc **hydrochinon**, w myśl schematu:

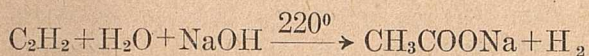


Do reakcji przyłączenia należy również zaliczyć reakcję utlenienia acetyleny, np. utlenienie na kwas szczawiowy:



Reakcja ta przebiega z dobrą wydajnością w obecności kwasu azotowego i azotanu rtęci (N i e u w l a n d i współpracownicy 1923).

Innym przykładem reakcji utlenienia jest otrzymanie kwasu octowego (F e u c h t e r 1914):



Reakcja ta, według patentów Gem. Elektrochem. Industrie i Dow. Chemical Co., daje dobrą wydajność pod ciśnieniem 4 atm. w temperaturze 220 — 320°.

Tworzenie się **sadzy** jest również przykładem reakcji utlenienia:



Sadza acetylenowa oznacza się wysoką czystością. Rozkład acetyleny prowadzi się, o ile można, w niskiej temperaturze w obecności bardzo niewielkiej ilości tlenu (0,1 — 2% w stosunku do acetyleny).

Winylowanie.

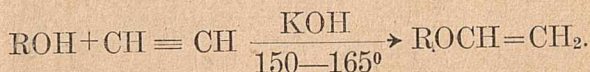
Winylowanie stanowi pewien szczególny przypadek addycji acetyleny z utworzeniem pochodnych, zawierających grupę winylową.

Najprostsze przykłady winylowania były przytoczone już wyżej — tworzenie się **chlorku winylu** i **akrylonitrylu**.

Drogą winylowania otrzymuje się **etry** winylowe, **estry**, **aminy**, lub też winylowe pochodne **benzenu**.

1) Etery winylowe.

Etery tworzą się działaniem acetyleny na alkohole w obecności silnych alkali, **pod ciśnieniem**:



Ciśnienie jest tym niższe, im wyższy jest alkohol. W przypadkach alkoholu metylowego wynosić winno 20 — 22 atm. W przypadku etylowego — 18 — 20 atm. W przypadku alkoholu izobutyloвого — 4 — 5 atm.

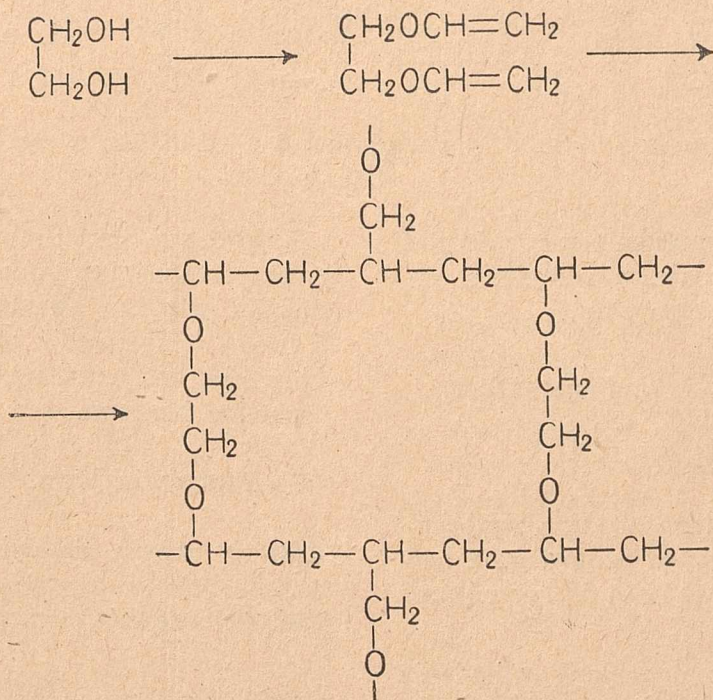
Etery winylowe służą do otrzymywania polimerów, wypuszczanych przez I. G. pod nazwą I g e v i n, Oppanol C (z eteru izobutylo-winylowego), Akronal (kopolimer eterów winyloowych z eterami akrylowymi).

Reakcja powstania eterów winyloowych ma również i inne znaczenie: była to pierwsza reakcja, w której zastosowano acetylen **pod ciśnieniem**. Prace laboratoryjne w tym zakresie były ukończone w I. G. Ludwigshafen w 1930 r., produkcja w skali półtechnicznej — w 1934 r.; produkcję

fabryczną uruchomiono w 1939 r. w skali, która osiągnęła 1000 t. Igevinu miesięcznie.

Reakcja ta może być zastosowana do alkoholi wielozasadowych, np. glikolu, gliceryny, pentaerytrytu itp.

Tworzące się z takich produktów polimery miałyby nowe interesujące własności, spowodowane budową siatkową:



Od polimerów takich należy więc oczekiwać: trudnej rozpuszczalności, wysokiej lepkości, dużej wytrzymałości mechanicznej, połączonej ewent. z pewną elastycznością.

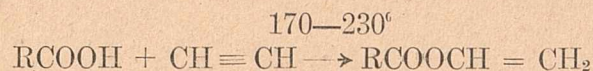
2) Estry winylowe.

Acetylen łączy się z kwasami, tworząc estry winylowe tych kwasów. Do estrów takich możemy zaliczyć wspomniany wyżej chlorek winylu (czyli ester chlorowodoru i nityl akrylowy (czyli ester cyjanowodoru).

Octan winylu tworzy się działaniem acetyleny na kwas octowy w obecności octanu rtęci, lub octanu cynku, czy kadmu jako katalizatora. Kwasy wyższe również podlegają tej reakcji, jednak tym trudniej, im wyższy jest kwas. Reakcja w przypad-

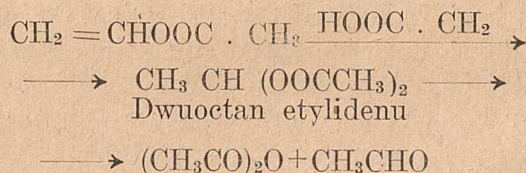
ku wyższych kwasów wymaga wskutek tego zastosowania ciśnienia.

Ogólny bieg reakcji można wyrazić schematem:



Ważna praktycznie jest możliwość utworzenia się dwuustru etylidenu pod wpły-

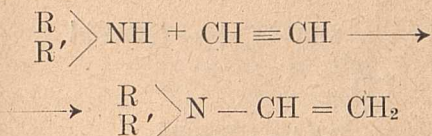
wem działania dwóch cząsteczek kwasu na jedną cząsteczkę acetyleny. Np. w przypadku kwasu octowego tworzy się **dwu-octan etylidenu**, ten zaś ulega rozkładowi termicznemu na bezwodnik octowy i aldehyd octowy:



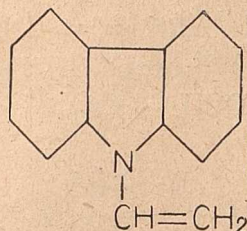
Jest to jedna z technicznych metod otrzymywania bezwodnika octowego.

3) Winylo-aminy.

Acetylen przyłącza się do amin drugorzędowych, tworząc winylową aminę trzeciorzędową:

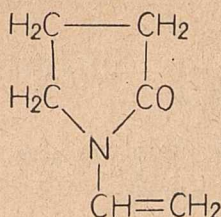


Pewne aminy winylowe służą do otrzymania wartościowych polimerów. Do amin takich należy winylo-karbazol, dający polimer tzw. **Luvican**, odznaczający się bardzo wysoką temperaturą topnienia i od-



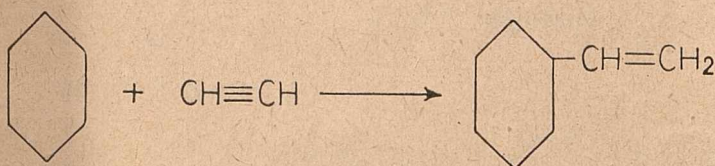
pornością wobec płomienia, służący do otrzymywania włókna sztucznego, imitującego azbest („azbest organiczny“).

Inną aminą winylową jest winylo-pirrolidon, tzw. **Kollidon**. Substancja ta używana była w Niemczech w postaci roztworu 3%-wego pod nazwą **Peristonu**, do wlewania dożylnego, jako namiastka krwi.



4) Pochodne styrenu.

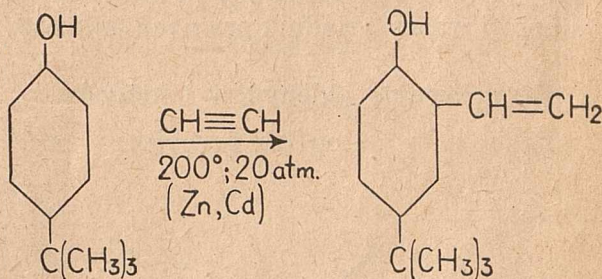
Liczne prace były poświęcone bezpośredniemu winylowaniu benzenu na **styren** w obecności katalizatorów w myśl reakcji:



Nie osiąga się jednak wydajności takiej, którąby opłacała przemysłowe zastosowanie reakcji.

Jedynie w przypadku fenoli, dzięki aktywnej pozycji orto- i para- (względem grupy fenolowej) może nastąpić przyłączenie acetyleny.

Duże znaczenie praktyczne zyskał sobie produkt przyłączenia acetyleny do p-izobutylo-fenolu:



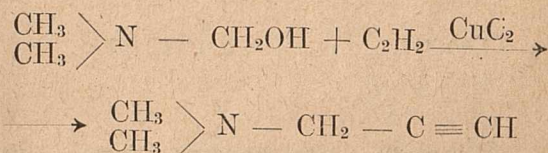
Reakcja przebiega w obecności kontaktu z cynku i kadmu.

Produkt polimeryzacji pod nazwą **Koresin** używany był jako dodatek 2 — 3%-wy do Buny S. Powiększa on przylepność tej ostatniej. Koresin był produkowany w I. G. Ludwigshafen w ilości 100 t/mies.

Etynylowanie.

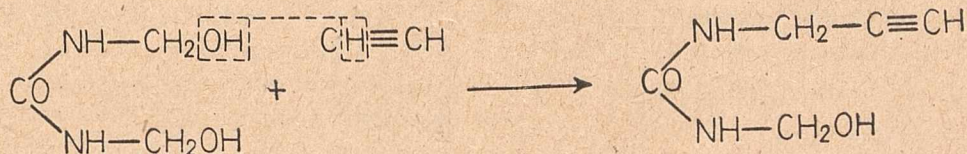
Etynylowanie, czyli wprowadzenie grupy $-\text{C} \equiv \text{CH}$ jest reakcją, która została rozpracowana, jako reakcja bezpośrednia przez W. Reppego od 1937 r. Etynylowaniu podlegają alkoholo-aminy, aldehydy i ketony. Te ostatnie tworzą alkohole acetylenowe.

Etynylowanie alkoholo-amin., np. dwumetylo - hydroksymetylo - aminy zachodzi w myśl reakcji:



Reakcja przebiega na kontakcie z acetylenku miedzi.

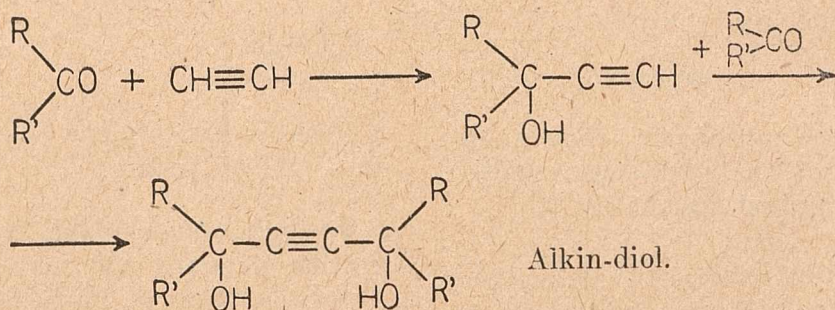
Ciekawa jest możliwość zastosowania tej reakcji do dwumetylo-mocznika:



Produkt tej reakcji nie został wyodrębniony w tej postaci, gdyż ulega polimeryzacji w chwili tworzenia się. Substancja ta stanowi ważny składnik pewnych lakierów.

Etynylowanie aldehydów i ketonów.

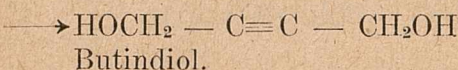
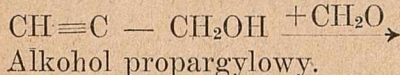
Reakcja ta ma ogólny przebieg:



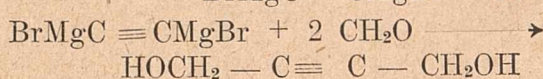
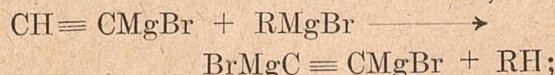
Przyłączenie aldehydów lub ketonów do acetyleny przebiega na kontakcie z acetylenem pod ciśnieniem.

Tworzące się alkohole jedno- lub dwuwartościowe mogą być użyte do dalszych syntez.

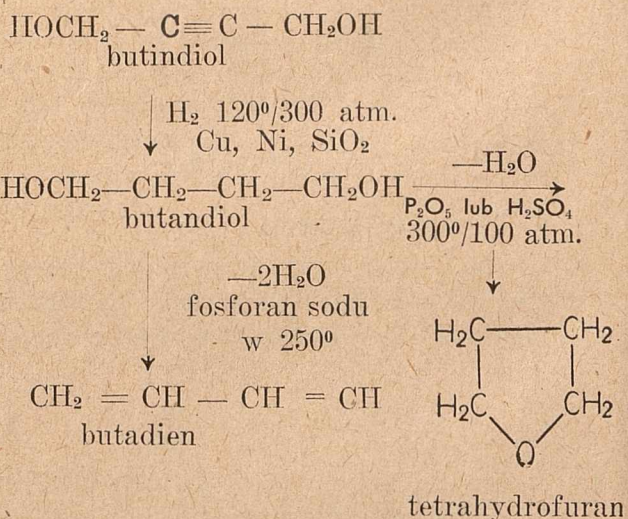
Szpecially ważna praktycznie jest reakcja acetyleny z formaldehydem (według W. R e p p e g o):



(Alkohole acetylenowe tego typu, a w szczególności alkohol propargalowy i butindiol były otrzymywane dotychczas reakcją G r i n g a r d a, według metody opracowanej w okresie 1902—1910 r. przez rosyjskiego chemika J o e i e z a:



Butindiol znalazł wielkie zastosowanie do nowej syntezy butadienu oraz do otrzymania tetrahydrofuranu, przez butindiol:

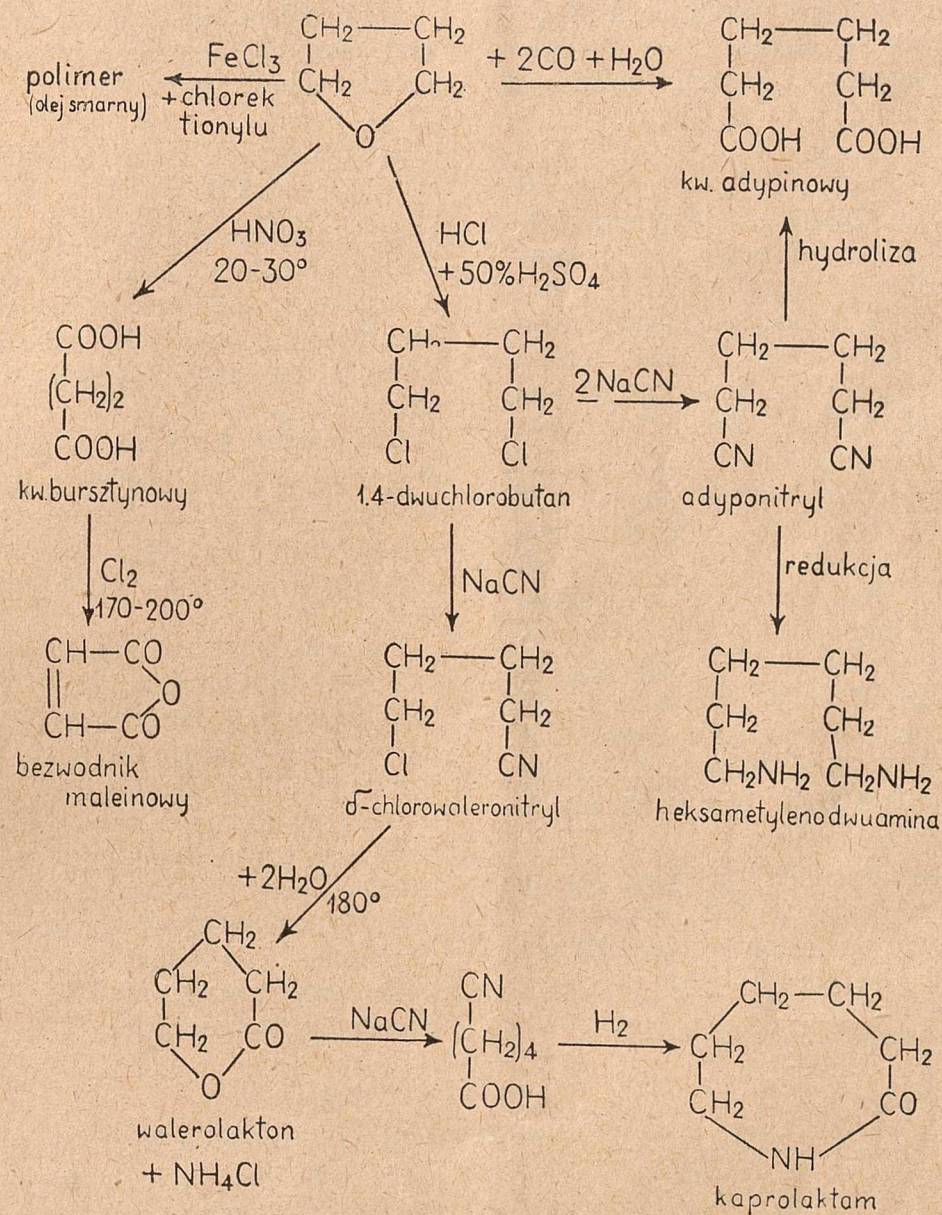


Metodą tą otrzymano w 1941 r. w I. G. Ludwigshafen 24.000 t. butadienu na rok.

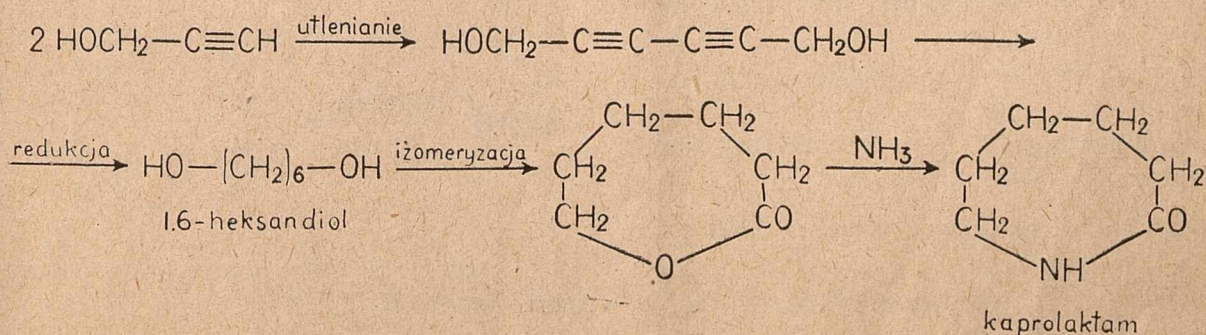
Tetrahydrofuran jest substancją wyjściową do nowego typu syntezy tak waż-

nych produktów, jak: kwas adypinowy, heksametyleno dwuamina (a więc substancje wyjściowe do otrzymania włókna sztucznego — Nylonu), kaprolaktam (do

otrzymania włókna sztucznego — Perlonu L), kwas bursztynowy i maleinowy stosowany do wyrobu żywie syntetycznych), wreszcie olej smarowy przez polimeryzację:



Kaprolaktam może być również otrzymany z **alkoholu propargylowego**:



Polimeryzacja.

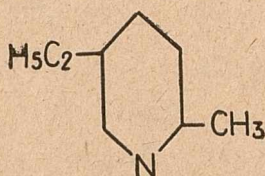
Polimeryzacja acetylenu jest oczywiście jedną z postaci addycji. Może przebiegać w rozmaitych kierunkach.

Najbardziej znanym rodzajem polimeryzacji acetylenu jest powstawanie węglowodorów aromatycznych, pod wpływem wysokiej temperatury zaobserwowane już przez *Berthelota* w 1866 r.:



W pewnych krajach (np. Japonii) metoda ta znalazła zastosowanie przemysłowe. Według badań *Pascala i Couparda* (1942), acetylen ulega aromatyzacji z wydajnością 90%, jeżeli reakcję prowadzi się w temperaturze 720° na kontakcie z węglu glinu. Produkt otrzymany w tych warunkach zawiera 50 — 60% benzenu, 10 — 15% toluenu i innych wyższych homologów, 10 — 15% naftalenu, 5 — 10% dwufenyliu, 5 — 10% olejów antracenowych. Mamy tu przykład doskonałego wykorzystania węgla, jako źródła węglowodorów aromatycznych: naprzód węgiel użyty został do odgazowania i uzyskano tą drogą węglowodory aromatyczne. Następnie jako koks został przerobiony, na acetylen i ten znów przekształcony na węglowodory aromatyczne.

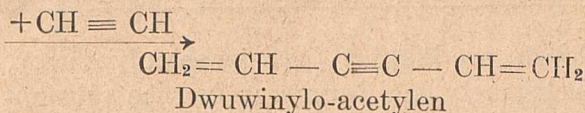
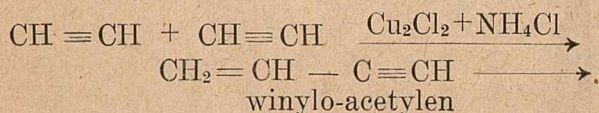
W obecności amoniaku acetylen daje na kontakcie z pewnych soli zespolonych miedzi i niklu w temperaturze 100° pod ciśnieniem 2 - metylo - 5 - etylo pirydyne:



Polimeryzacja acetylenu może przebiegać z utworzeniem polimerów łańcuchowych:

winylo-acetylen (z 2 cząsteczek acetylenu);

dwuwinylo-acetylen (z 3 cząsteczek acetylenu);



Winylo-acetylen posłużył *Carothersovi* (1934) do stworzenia chlorowej pochodnej butadienu przez przyłączenie chlorowodoru:



Substancja ta polimeryzuje się pod wpływem nadtlenu, dając syntetyczną masę kauczukową „Neopren“ (dawniej nazywaną Chloroprenem). W Związku Radzieckim produkt ten znany jest pod nazwą „Sowprenu“.

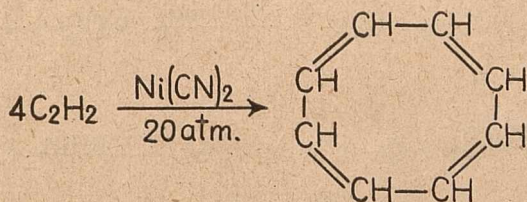
Dwuwinylo-acetylen polimeryzuje się w obecności tlenu powietrza, tworząc powłokę ochronną. Pod tym względem przypomina oleje schnące. Na przeszkodzie w zastosowaniu stoi łatwa palność polimeru.

Palność może być obniżona dodatkiem pewnych substancji.

Polimeryzację acetylenu można przesunąć również w innym kierunku: już w 1898 *Erdmann i Koether* znaleźli, że w 230°, w obecności miedzi lub jej tlenków, acetylen ulega polimeryzacji z utworzeniem masy porowatej, przypominającej trociny korkowe, nazwanej później „Kuprenem“. Produkt ten znalazł szerokie zastosowanie, jako substancja adsorbująca lub wypełniająca.

Cyklopolieny.

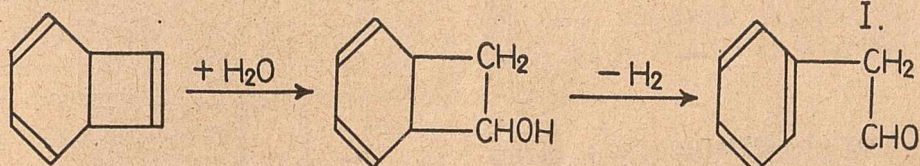
W. Repppe wykrył w 1940 r., że acetylen polimeryzuje się w pewnych warunkach, tworząc cyklopolieny takie, jak np. cyklooktatetraen:



Substancja ta było poprzednio sporządzona przez *Willstättera i Hei-*

delbergera (1913) z minimalną wydajnością (poniżej 1%) w drodze uciążliwych przekształceń alkaloidu — pseudo-pelletieryny.

Duża wydajność cyklooktateenu metodą Reppego (90 — 95%) pozwoliła na bliższe przestudiowanie tej niezwykle

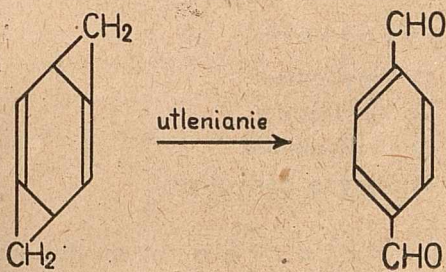


II.

Aldehyd fenylacetylowy

interesującej substancji. Okazało się więc, że cyklooktateen może reagować tak, jakby miał budowę (II):

Cyklooktateen może również reagować, jakby miał budowę (III):



III.

Aldehyd tereftalowy

Niezmiernie interesujące są wyższe człony węglowodorów o pięścieniu polieno-

wym, np. węglowódor o wzorze sumarycznym C₁₂H₁₂, któremu przypisujemy wzór dodeka-cyklo-heksaenu, posiada właściwości bakteriobójcze.

Synteza środków leczniczych.

Acetylen był użyty wielokrotnie do otrzymywania środków leczniczych.

Np. Karrer ze współpracownikami (1941) otrzymał izoprenowy homolog α-tokoferolu w drodze następujących przemian:

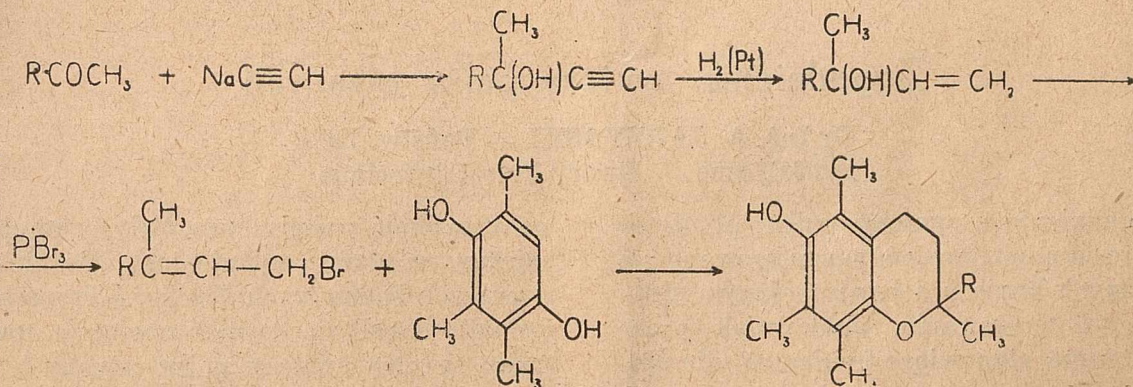
Produkt ten wykazuje aktywność, zbliżoną do witaminy E.

Ruzicka i Hofman (1937) wykazali znów, że acetylen może przyłączać się do 17-go węgla dehydroandrosteronu, działaniem acetylenku potasu w ciekłym amoniaku:

Tworzący się produkt ma działanie fizjologiczne podobne do progesteronu, lecz jeszcze silniejsze. Prawdopodobnie działanie to jest spotęgowane obecnością nienasyconego łańcucha bocznego.

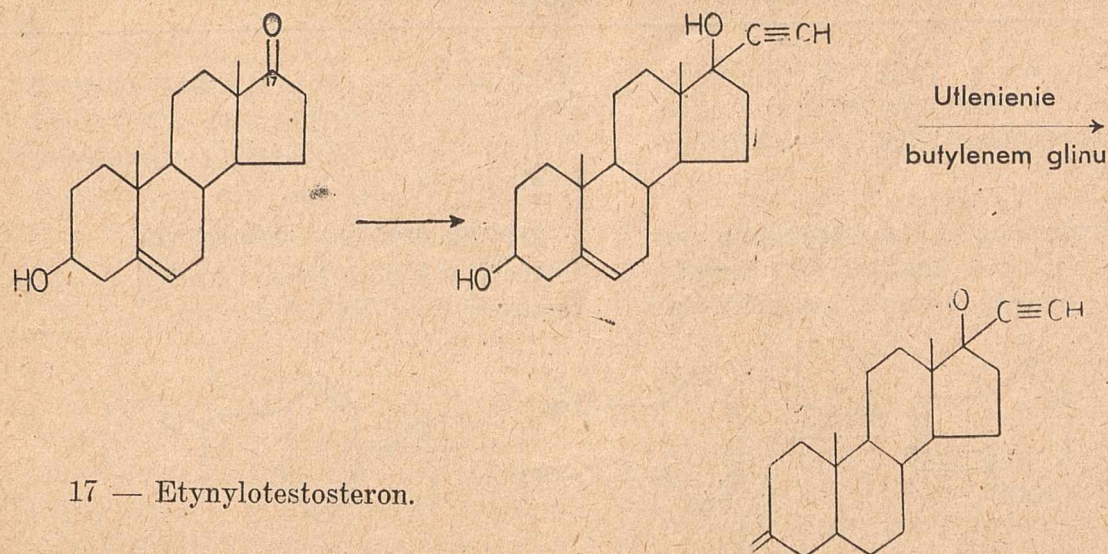
Biosynteza pod wpływem acetyleny.

Istnieją opisy stosowania w USA acetyleny do przyspieszania dojrzewania owo-



Homolog α-tokoferolu

gdzie $R = -(CH_2)_3CHCH_3(CH_2)_3CHCH_3(CH_2)_3CHCH_3(CH_2)_3CH(CH_3)_2$



17 — Etynylotestosteron.

ców. W tym celu wprowadza się acetylen w ilości 1% do atmosfery komór, w których dojrzewają owoce.

Zanotowano też (1935) możliwość zwiększenia zawartości **nikotyny** w tytoniu przez krótkotrwałe acetylenowe fale gazowe o stężeniu 0.01 — 0.1%.

Mamy tu przykłady syntezy ze współudziałem acetylenu, w żywym organizmie.

SUMMARY

ACETYLENE AS A CHEMICAL RAW-MATERIAL

The author gives a general description of reactions with acetylene.

The paragraphs are:

Introduction: physical and physico-chemical properties.

Preparations of acetylene.
Principal intermediates from acetylene.

Reactions of addition.

Vinylation:

- 1) Vinyl-ethers
- 2) Vinyl-esters
- 3) Vinyl-amines
- 4) Styrene derivatives

Ethinylation of alkylol-amines, aldehydes and ketones, Butindiol, Tetrahydrofurane.

Polymerisation.

Cyclopolienes.

Synthesis of some medicinal products.

Biosynthesis with acetylene.

Zagadnienie syntezy paliw płynnych

Dr Inż. A. JARZYŃSKI — Państw. Zakł.

Syntetyczne — Dwory koło Oświęcimia

Zagadnieniem syntezy paliw płynnych w okresie międzywojennym zajmowano się w różnych krajach z bardzo różnym stopniem zainteresowania. Jakkolwiek prace teoretyczne, stanowiące fundament dla dalszego rozwoju syntezy, pochodzą z innych krajów, przyznać trzeba, że najwcześniej i najbardziej konsekwentnie podjęli to zagadnienie Niemcy i pierwsi rozbudowali je

na dużą skalę przemysłową. Cały świat chemiczny wiedział o patentach Bergiusa, o pracach badawczych Fischer—Tropscha, jednak odnosił się do nich obojętnie, uważając sprawę syntezy paliw płynnych za sprawę obchodzącą tylko Niemców. W Polsce jeszcze później, niż w innych krajach, zainteresowano się tym zagadnieniem.

Szybki rozwój chemii procesów katali-

tycznych rozszerzył zagadnienie syntezy paliw płynnych nie tylko na produkty zastępcze, podobne do produktów z ropy naturalnej, ale na cały szereg innych produktów, dotąd nieznanych. Niemieckie laboratoria miały w opracowaniu szereg gałęzi syntezy, związanych z syntezą paliw płynnych. Podjęcie szeregu tych prac przez zwycięskie państwa, a szczególnie przez Stany Zjednoczone, dowodzi, że nie tylko budowa fabryk paliw syntetycznych jest potrzebna, lecz także dalsze badania i dalsze rozwinięcie tej dziedziny syntezy jest sprawą pierwszorzędного znaczenia.

W pracy niniejszej podano w ogólnych zarysach zagadnienia chemiczne i techniczne najważniejszych metod syntezy paliw płynnych a mianowicie: a) uwodornienie węgla, b) synteza z tlenku węgla i z wodoru, c) inne procesy katalityczne w związku z produkcją paliw płynnych.

I. Uwodornienie węgla.

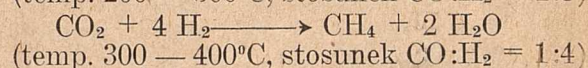
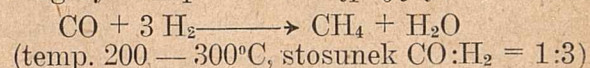
Jakkolwiek działania wodorem na węgiel lub smołę nie można zaliczyć, ściśle mówiąc, do procesu syntezy, jednakże należy obecnie postawić je na pierwszym miejscu ze względu na to, jest to pierwszy sposób produkcji paliwa, zastępującego paliwo z ropy naturalnej, a ponadto najbardziej rozbudowany na skalę techniczną.

Surowcami do produkcji paliwa tą metodą są: węgiel brunatny lub kamienny, powietrze i para wodna. Węgiel, spalany z powietrzem, wytwarza energię cieplną, potrzebną do wytwarzania pary i energię mechaniczną. Z pary wodnej i z węgla wytwarza się wodór, który pod ciśnieniem działa na węgiel powodując przemianę jego w pewnej części na oleje i benzynę. Pod względem chemicznym proces jest złożony. Węgiel kamienny lub brunatny jest skomplikowanym zespołem związków głównie pięciu pierwiastków: C, H, O, N i S. Związki węgla są to po większej części związki o budowie benzenoidowej i nienasyconej. Zawierają one wiązania etylenowe $\langle C = C \rangle$, grupy CH_3 i wyższe alkilowe, wiązania karbonylowe $C = O$, hydroksylowe — OH, metoksyłowe — OCH_3 , oraz NH_2 , — SH, S itp. Rezultat działania wodoru pod ciśnieniem

i w wyższej temperaturze na te związki można w przybliżeniu tak zreasumować: 1) Następuje tworzenie się węglowodorów, połączone z wydzielaniem tlenu w postaci H_2O , azotu w postaci NH_3 i siarki w postaci H_2S . 2) Wiązania etylenowe zostają nasycone wodorem, 3) Związki bardziej złożone ulegają rozczłonkowaniu na prostsze i jest to połączone z wydzielaniem grup alkilowych w postaci metanu, propanu, butanu itp. Powstają związki o charakterze naftenów i parafin.

Synteza Fischer - Tropscha.

Badania nad syntezą z tlenku węgla i wodoru zaczęto przed 45 laty. S a b a t i e r i S e n d e r e n s już w roku 1902 otrzymali metan na drodze reakcji katalitycznej tlenku wzgl. dwutlenku węgla z wodorem. Stosowali oni nikiel albo kobalt zredukowany, jako katalizator. Reakcje przebiegały w sposób następujący:



Węglowodory płynne otrzymano na drodze syntezy w roku 1913 w niemieckiej firmie Badische Anilin — und Soda — Fabrik w Ludwigshafen, stosując katalizatory, składające się z kobaltu, osmu albo cynku, w temperaturze około 350° C i pod ciśnieniem około 100 atm. Otrzymano tam obok węglowodorów związki, zawierające tlen (alkohole, ketony, eter). W tym stanie badań podjęli swą pracę w roku 1922 F i s c h e r i T r o p s c h, w belgijskim instytucie „Kaiser Wilhelm“. Przez katalizator w postaci wiórków żelaznych, napojonych węglanem potasu, przepuszczali oni mieszaninę tlenku węgla i wodoru w temp. 400 — 450° C i pod ciśnieniem 100 — 150 atmosfer. Otrzymany produkt nazwano „Syntol“.

Szczegóły tych doświadczeń mają dziś nie tylko historyczne znaczenie, wykazują one także, że w pracach badawczych trudno jest nawet najbystrzejszym badaczom ocenić zjawiska uboczne, bowiem główny cel przysłania im oczy. Takim celem było dla Fischera i Tropscha

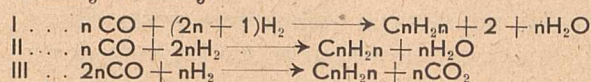
otrzymywanie węglowodorów płynnych, podobnych do produktów z ropy naftowej naturalnej. Dalszy rozwój metody Fischer - Tropscha i możliwości coraz większe, jakie otwiera ona na polu produkcji chemicznej w ogóle, wykazują, że już pierwsze początki badań zawierały w sobie załączki rozwoju w różnych kierunkach.

Jakkolwiek otrzymanie „syntolu“ posłużyło później do rozwoju produkcji metanolu i wyższych alkoholi, jednakże na razie nie zadowoliło to badaczy. Szukano paliwa motorowego, nie zawierającego tlenu. W późniejszych doświadczeniach zauważono, że zmniejszenie ciśnienia, pod którym prowadzono syntezę, powoduje zmniejszenie zawartości utworzonych związków tlenowych. Płynne produkty, otrzymane pod ciśnieniem 7 atm, składały się głównie z mieszaniny węglowodorów parafinowych i olefinowych. Obniżenie temperatury reakcji wpływało korzystnie na przesunięcie reakcji w kierunku tworzenia większej ilości węglowodorów płynnych, a mniejszej — gazowych, a pozatym katalizator w niższej temperaturze dłużej zachowywał swą aktywność. Te względy skłoniły Fischer-Tropscha do zredukowania ciśnienia aż do ciśnienia atmosferycznego, a temperatury reakcji poniżej 300 C. W roku 1925 udało się im otrzymać katalizatory wysoce aktywne, dzięki zastosowaniu innych metali z grupy żelaza. Otrzymano wtedy po raz pierwszy mieszaninę węglowodorów, surowy produkt, nazwany „Kogazyną“, (skrót: **Kohle-Gas-Benzin**). Nazwa ta, w okresie jej powstania dobrze odpowiadała produktowi, który był otrzymywany wyłącznie z gazu produkowanego z węgla. Kiedy jednak wyłonila się możliwość zastosowania innych gazów, jak gaz ziemny lub gaz z fermentacji, nazwa zmieniona została na „syntinę“ (skrót niemieckiego: **Synthetisches Benzin**), którą określa się surowy produkt, syntezy Fischer - Tropscha, zawierający, jako główny produkt, benzynę. Syntina składała się początkowo z węglowodorów gazowych, płynnych i sta-

łych szeregu parafinowego i olefinowego, o łańcuchu prostym, nierozgałęzionym.

Przebieg reakcji zależny jest od wielu czynników, jak temperatura i ciśnienie, stosunek ilościowy CO i H₂ i rodzaj katalizatora.

Schematycznie można przedstawić trzy rodzaje reakcji



Pierwsza reakcja i druga zachodzą równocześnie, lecz przewaga pierwszej zależy od większej ilości wodoru w gazie i aktywności katalizatora w kierunku uwodornienia. Reakcja II przeważa w razie zmniejszenia ilości wodoru w stosunku do CO i słabszego katalizatora. Reakcja I i II zachodzi w obecności katalizatorów niklowych lub kobaltowych, natomiast reakcja III zachodzi pod wpływem katalizatora żelaznego. W tej ostatniej reakcji zwraca uwagę zupełnie inny skład gazu do syntezy i tworzenie się CO₂ zamiast wody.

Temperatura reakcji na katalizatorach kobaltowych i niklowych jest w granicach 180 — 200° C, na żelaznych około 240° C.

Dla wyjaśnienia mechanizmu działania katalizatorów w tym procesie syntezy powstało kilka teorii, które jednym względem zgadzają się ze sobą, a mianowicie przyjmują przejściowe tworzenie się i rozkład węglików tych metali. To przypuszczenie opiera się na tym, że w zużytych katalizatorach zawsze znajdują się węgliki: wszystkie te metale, które są najlepszymi katalizatorami, a mianowicie: żelazo, kobalt, nikiel i ruten, posiadają zdolność tworzenia z tlenkiem węgla względnie nietrwałych węglików o strukturze krystalicznej. Te węgliki reagują z wodorem w temperaturze poniżej 350° tworząc głównie metan i nieco etanu. W temperaturach wyższych, ponad 350° C rozkładają się z wydzielaniem węgla. Fischer tłumaczył reakcję syntezy powstaniem rodników metylenowych CH₂ w niższych temperaturach, leżących poniżej temp. tworzenia się metanu, na skutek działania wodoru na węgliki. Dalszy przebieg syntezy polegał na łączeniu się rodników metyle-

nowych w łańcuchy o różnej długości i różnym stopniu nasycenia. Doświadczenia, które wykonali Herington i Woodward wykazały, że istnieją na powierzchni katalizatora dwa rodzaje czynnych ośrodków: ośrodek A (prawdopodobnie węglík kobaltu) ma za zadanie tworzenie rodników metylenowych i ich polimeryzację na węglowodory, ośrodek B (prawdopodobnie metaliczny kobalt) tworzy powierzchnię, na której zachodzi uwodornienie oraz oderwanie łańcucha.

Przewaga działania jednego lub drugiego ośrodka wyjaśnia, dlaczego początkowo tworzy się metan oraz dlaczego katalizatory zatruwają się. Szybkość tworzenia się węglików jest tego samego rzędu, co szybkość przebiegu syntezy.

W dalszym prowadzeniu syntezy szybkość tworzenia się metanu jest mniejsza, co tłumaczy się nagromadzeniem na powierzchni katalizatora grup metylenowych i polimetylenowych. Szybsza desorpcja tych grup w wyższych temperaturach tłumaczy także, dlaczego wtedy tworzy się niemal wyłącznie metan.



Działanie katalizatora do syntezy jest, jak widać różnorodne i dlatego dobre wyniki dają mieszane katalizatory. Dodatki do głównego składnika (niklu lub kobaltu) mają na celu aktywację katalizatora, ułatwienie jego przygotowania albo regenerowania, zapobieganie zatruciu, poprawę własności fizycznych.

	Produkty	gazowe	ciekłe	stałe	katalizator	ciśn. atm.	temp. °C	Wynalazca
A	CH ₄	wszystkie	—	—	Ni, Co	1	Ni=200 Co=300	Sabatier & Senderens
B	parafiny i oleiny	mało	dużo	mało	Ni, Co, Fe	1	Co=190	Fischer-Tropsch
C	parafiny mało olefin.	„	„	„	Co	5—20	190	Fischer-Pilcher
D	parafiny i dużo olefin	„	„	„	Fe	5—20	240	„ „
E	stałe parafiny	„	mało	dużo	Ru	>100	200	„ „
F	izo-parafiny	dużo	dużo	—	?	>100	>200	„ „
G	nafteny, aromat.	„	„	—	?	>100	>200	„ „

Synteza A ma nie tylko znaczenie historyczne, znajduje także zastosowanie przy oczyszczaniu wodoru z resztek tlenku i dwutlenku węgla, które w wodorze do pewnych celów są szkodliwe. Przepuszczając gaz przez katalizator niklowy w wyższej temperaturze zamieniamy tlenki węgla na nieszkodliwy metan i wodę.

Synteza B rozwinęła się najwięcej na skalę przemysłową. Syntezy C—G, rozwijają się jeszcze dalej w skali półtechnicznej.

Po wielu próbach, najodpowiedniejszym okazał się dotąd katalizator koba-

lowy, aktywowany tlenkiem toru i osadzony na ziemi krzemkowej. Stosunek tych składników Co : ThO₂ : ziemia krzem. = 1 : 0,18 : 1. Dodatek miedzi ułatwia redukcję katalizatora. Stosowano również w technice katalizatory Co—ThO₂ - MgO — z. krzemkowa w stosunku 1 : 0,05 : 0,08 : 1,8 do 2,2. W fabryce Currieres - Kuhlmann (Harnes, Francja) skład katal. był następujący: Co 18 proc. MgO 1,8 proc., ThO₂ 0,9 proc. ziemi krzemkowej 79,8 proc. (analiza przed redukcją).

Okres pracy katalizatora kobaltowego z tlenkiem toru określa się przeciętnie

na 3 miesiące. Podobno dodatek MgO umożliwia przedłużenie okresu aktywności do 8 miesięcy (pod normalnym ciśnieniem). Dodatek MgO wpływa na zwiększenie twardości katalizatora. Dzięki temu katalizator mniej się rozsypuje, i daje mniej sposobności do powstawania tzw. „gorących miejsc“, jakie tworzą się na skutek złego rozdziału gazu w katalizatorze, zasypianym pyłem.

Najlepszym nośnikiem katalizatorów jest ziemia krzemkowa (Kieselgur) wydobywana w okolicach Hamburga. Powinna zawierać mniej niż 1 proc. Fe, bowiem obecność żelaza w katalizatorze będzie sprzyjać tworzeniu się zbyt dużych ilości metanu. Ziemia krzemkowa powinna być prażona w temp. 580 — 700° C, aby nie zawierała więcej niż 1 proc. składników lotnych (razem z wilgocią).

Wydajność produktów syntezy była 20 proc. niższa niż katalizatora o tym samym składzie, osadzonego na ziemi krzemkowej.

Wydajność katalizatora kobaltowego na ziemi krzemkowej wynosiła około 140—150 gramów produktów z jednego m³ gazu do syntezy (czysty CO—2H₂). Niektóre fabryki osiągały wydajność 165 g/m³. Węglowodorów płynnych otrzymywano 100 — 150 cm³. Osiągnięcie takiej wydajności w laboratorium skłoniło wynalazców do budowy fabryki próbnej w roku 1932. Produkcja tej fabryki wynosiła początkowo 1000 ton/rok. W roku 1935 było już 5 fabryk, produkujących metodą Fischer-Tropscha około 145.000 ton/rok. W roku 1938 produkowano już ponad 300.000 ton, ku 1938 produkowano już ponad 300.000 ton.

Produkty otrzymywane w fabrykach przy wydajności 140 — 150 g m gazu były następujące (licząc tylko węglowodory płynne i stałe):

gazol (C ₃ — C ₄)	8%	(wagowych)	55%	olefin
benzyna (do 150°C)	46%	„	45%	„
benzyna 150—200°C	14%	„	24%	„
olej Diesla	22%	„	10%	„
parafina z oleju (50°C)	7%	„	—	
parafina z katalizatora (90°C)	3%	„	—	

100.

Olefiny C₃ i C₄ z gazu przerabiano na alkohole i inne związki. Węglowodory parafinowe z gazu zużywano do napędu silników. Lekka benzyna szła do mieszanek (czysta nie była stosowana, jej liczba oktanowa nie przewyższała nigdy 50). Ciężka benzyna i lekka kogazyna do silników Diesla. Ciężką kogazynę poddawano sulfochlorowaniu dla produkcji „Mersolu“ (śr. czyszczącego) albo stosowano do produkcji smarów synt. Parafinę przerabiano na mydło. (p. niżej).

Zanim proces syntezy mógł być zastosowany na dużą skalę przemysłową, trzeba było, prócz zasadniczego katalizatora, opracować cały szereg problemów chemicznych i technicznych.

Najważniejsze z nich były: 1) otrzymywanie najtańszego gazu do syntezy, zawierającego CO i H₂ w stosunku 1 : 2. Gaz wodny, jak wiadomo, ma te składniki w stosunku około 1 : 1; 2) całkowite niemal usunięcie z gazu związków siarki. Katalizatory ulegały szybko zatruciu, jeżeli ilość związków siarki w gazie była większa niż 0,1 grama/100 m³; 3) konstrukcja pieca do syntezy. Odprowadzenie ciepła reakcji syntezy oraz utrzymanie stałej temperatury ± 1° C, stanowiło poważną trudność, 4) produkowanie, aktywowanie, regeneracja katalizatorów, 5) poprawa jakości benzyny syntetycznej pod względem własności przeciwstukowych.

Wszystkie te trudności i wiele innych, tu nie wymienionych, zostały rozwiązane w sposób naogół niedoskonały, dziś już ulepszony, jednakże wystarczający do uruchomienia szeregu fabryk o dużej produkcji. 1) Pierwszą trudność rozwiązano początkowo w ten sposób. Gaz wodny poddawano konwersji w t. 450° na katal. żelaznym w celu zamiany zawartego w nim CO na CO₂, a następnie wyplukiwano CO₂ wodą pod ciśnieniem lub innymi metodami (np. alkacid, etanol - aminy). Gaz w ten sposób skonwertowany mieszano z niezmienionym gazem, wodnym w stosunku 1 : 2, zawierającym CO : H₂ w stosunku 1 : 1, uzyskując w ten sposób pożądaną proporcję składników CO i H₂ jak 1 : 2. Wykorzystywano także gaz koksowniczy, który zawiera mało

CO₂ i CO a dużo wodoru. Zawarty w gazie koksowniczym metan (25 proc.) poddawano procesowi innej konwersji z parą wodną i z powietrzem, lub w sposób ciągły z tlenem i parą wodną. Dziś w technice otrzymywania tańszego gazu wodnego uczyniono poważny krok naprzód.

Poważnym rywalem tych wszystkich metod otrzymywania gazu do syntezy jest gaz ziemny. Technika jego konwersji została znacznie uproszczona.

2) Związki siarki w gazie do syntezy zatruwają katalizator. Znane wcześniej metody odsiarczania gazów pozostawiały po oczyszczeniu prawie 10 krotnie większe ilości związków siarki, niż pozwalały na to względy ochrony katalizatora przed zatrueniem. Fischer i Tropsch zastosowali wymywanie gazu roztworem żelazocjanku potasowego. Później stosowano roztwory etanolo - amin. Wielce skutecznym okazało się usuwanie H₂S na drodze katalitycznego utleniania tego związku na węglu aktywnym, a następnie usuwanie osadzonej na węglu siarki za pomocą roztworu siarczku amonowego. Więcej kłopotu sprawiało usuwanie z gazu związków organicznych siarki (przeważnie tiofen i merkaptany). Osiągnięto wreszcie dobre rezultaty na drodze katalitycznej redukcji tych związków do H₂S i jednocześnie związaniu powstałego H₂S alkalicznymi składnikami katalizatora w podwyższonej temperaturze.

Trzeba przy tym dodać, że nieznanne również były przedtym metody analityczne szybkiego oznaczania tak małych ilości związków siarki w gazie. Do ruchu fabrycznego wypracowano metody szybkiej analizy.

3) Konstrukcja pieca do syntezy jest może dziś najslabszym punktem zdobyczy technicznych na polu syntezy. Piec do syntezy jest to (w obecnej postaci) zbiornik czworokątny 5 m długości, 1,5 m szerokości, 2,5 m wysokości. Pojemność przestrzeni kontaktowej około 11 m³. Przy ciężarze usypowym kontaktu 0,27 kg/litr, można piec załadować około 3 tonami kontaktu, zawierającego około 850 — 900 kg kobaltu. Około 600 rur wodnych przechodzi wewnątrz pieca po-

ziomo, wzdłuż łączą się one ze zbiornikiem, w którym obok wody znajduje się para, wytworzona ciepłem reakcji syntezy. Regulując ciśnienie w zbiorniku można utrzymać pożądaną stałą temperaturę reakcji. Temperatura reakcji odpowiada około 9 atm. ciśnienia pary wodnej. W celu zwiększenia przewodnictwa cieplnego w przestrzeni kontaktowej, znajdują się tam ścianki blaszane prostopadłe do rur wodnych (pionowe) w odległości 7 mm jedna od drugiej. Jest to konieczne z tego względu, że kontakt osadzony na ziemi okrzemkowej jest złym przewodnikiem ciepła. Nieodprowadzenie ciepła reakcji powoduje przegrzewanie się kontaktu i zwiększenie ilości tworzącego się metanu. Napętnianie i opróżnianie tak skonstruowanego pieca jest nader kłopotliwe.

4) Produkcja katalizatora jest właściwie powtórzeniem na dużą skalę czynności laboratoryjnych. Przy regeneracji katalizatora kobaltowego zwrócono wielką uwagę, zwłaszcza podczas wojny, na zmniejszenie do minimum strat kobaltu, ze względu na jego cenę i brak w kraju. Straty te wynosiły około 2 proc kobaltu, a około 4 proc. ThO₂. W każdym piecu około 4 razy w ciągu roku trzeba zmieniać katalizator. Ponadto co 1000 godz. potrzebna jest aktywacja katalizatora przez ekstrahowanie benzyną, a następnie redukcję wodorem, co trwa kilkanaście godzin i wymaga szeregu czynności.

5) Poprawa jakości benzyny syntetycznej była przez długi czas trudnym zagadnieniem. Produkt syntezy składał się przeważnie z węglowodorów nasyconych, szeregu parafinowego o łańcuchu prostym. Takie węglowodory źle zachowują się w silniku spalinowym i zbyt łatwo wybuchają przy znacznej kompresji, lub spalają się nierównomiernie w całej przestrzeni cylindra motoru, co powoduje stukanie silnika. Miarą tej własności jest tzw. liczba oktanowa. Do niedawna jeszcze najlepszym paliwem dla silników o dużej kompresji był izooktan (liczba oktanowa 100).

Jeszcze jedną trudność techniczną należałoby wspomnieć, to konieczność ope-

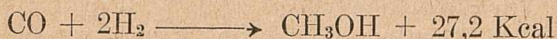
rowania dużymi ilościami gazu pod ciśnieniem atmosferycznym lub niewiele wyższym. Niektóre fabryki Fischer - Tropscha pracowały z gazami pod średnim ciśnieniem (10 atm.), co dawało oprócz zmniejszenia objętości gazów, jeszcze takie korzyści: trzykrotnie większą ilość otrzymanej parafiny oraz przedłużenie okresu aktywności katalizatora o 2 miesiące. Prócz tego, pod średnimi ciśnieniami można otrzymać wyższe alkohole, np. C₂₅, których nie można otrzymać na innej drodze.

Polskę interesuje więcej synteza Fischer - Tropscha. Ta metoda bezciśnieniowa lub średnio ciśnieniowa, stawia mniejsze wymagania co do jakości aparatury. Aparatura ciśnieniowa, np. na 700 atm. nie mogłaby prawdopodobnie zostać wykonana w kraju, nasz przemysł nie rozporządza odpowiednim doświadczeniem.

III. Synteza metanolu i wyższych alkoholi.

Syntezę alkoholi opracowywali już na początku swych badań Fischer i Tropsch, były to jednak badania „po drodze“ do innego celu: do benzyny syntetycznej. I. G. Farbenindustrie w r. 1925 zbudował pierwszą fabrykę metanolu. Wkrótce wybudowano też fabrykę we Francji (Société des Mines de Lens) oraz w Anglii (I.C.I.). Metanol zyskał wkrótce znaczenie jako paliwo motorowe, a następnie jako rozpuszczalnik, wreszcie jako surowiec chemiczny m. in. do produkcji formaldehydu.

Reakcja, według której tworzy się z gazu zawierającego CO i H₂ metanol, przedstawia się tak:



Ponieważ reakcja zachodzi przy równoczesnym zmniejszeniu się objętości i wydzieleniu ciepła, zwiększenie ciśnienia i dobre odprowadzenie ciepła sprzyja reakcji. W przeciwieństwie do syntezy benzyny, należy unikać tu polimeryzacji grup metylenowych, jak również tworzenia się metanu. Zależy to od dobrego katalizatora i warunków syntezy. Prawie zawsze zachodzą jednak reakcje uboczne, dające niewielkie ilości wody, CO₂ i eteru dwumetylowego. Tem-

peratura reakcji przekracza 400° C, gdyż już w tej temperaturze reakcje uboczne zachodzą w znacznym stopniu. Ciśnienie 200—300 atm., zależnie od rodzaju katalizatora (Kuhlman stosuje podobno 800 atm, a Du Pont de Nemours 1000 atm.). Dużą rolę w syntezie metanolu odgrywają katalizatory.

Alkohole wyższe uwodornia się w celu otrzymania odpowiednich węglowodorów do paliw lotniczych. Wyższe ketony, składające się głównie z ketonu dwu-izo-propylowego, stosuje się jako rozpuszczalniki. Pewną ilość również poddaje się uwodornieniu w celu uzyskania węglowodorów.

Czysty n-propanol stosowano jako rozpuszczalnik lub przerabiano na kwas propionowy. Po większej części produkowano trójmetylol - etanu (z propanolu i formadehydu), który w połączeniu z wyższymi kwasami służył jako namiastka oleju „Castor“.

Alkohol izobutyłowy przerabiano na izo - oktan.

Wyższe alkohole uwodorniano przy pomocy katalizatorów. Otrzymywano węglowodory parafinowe o łańcuchu rozgałęzionym, które stanowią cenny składnik paliw lotniczych. Ciśnienie robocze wynosi 300 atm., temperatura 380—400° C, przypływ gazu 2 m³/m³ katalizatora w ciągu godziny. Oprócz przerobu chemicznego wyższych alkoholi na produkty pochodne, metanol i wyższe alkohole znajdują zastosowanie do sporządzania mieszanek paliw płynnych.

IV. Inne procesy syntetyczne.

1) Produkcja smarów syntetycznych.

Produkcja smarów syntetycznych jest jednym z najnowszych zastosowań syntezy gazowej. Smary otrzymywano w Niemczech, podczas ostatniej wojny za pomocą 4 metod:

- 1) Polimeryzacja etylenu, otrzymanego z etanu lub acetyleny.
- 2) Polimeryzacja płynnych olefin (otrzymanych z parafiny, oleju potnego lub oleju gazowego Fischer-Tropscha).

- 3) Polimeryzacja węglowodorów para-
finowych i aromatycznych.
- 4) Polimeryzacja mieszana olefin spo-
limeryzowanych już i olejów smar-
owych pochodzenia naftowego.

Synteza toluenu z benzenu i metanolu.

W zmożone zapotrzebowanie toluenu w Niemczech nie mogło być zaspokojone z jedyne go dotychczas źródła, jakim był surowy benzol. Na początku wojny całkowita produkcja toluenu wynosiła 7000 ton miesięcznie. W czasie wojny wzrosła do 12.000 ton dzięki wybudowaniu instalacji precyzyjnie frakcjonujących benzol. W roku 1942 rozpoczęto produkcję toluenu syntetycznego w Leuna i w Waldenburgu (ta ostatnia miała produkować 5000 t miesięcznie).

Syntezę prowadzi się pod średnim ciśnieniem w obecności katalizatora składającego się z cynku i kwasu krzemowo-fosforowego.

Surowcami do syntezy są benzen i metanol w stanie możliwie największej czystości; szczególnie niepożądane są związki azotowe, które zanieczyszczają metanol (aminy). Reakcja odbywa się przy nadmiarze benzenu w stosunku molowym 4 : 1 (wagowo 9 : 1) w temperaturze 340 — 380 C pod ciśnieniem 30 — 35 atm. Szybkość przepływu 0,25 m³/m³ katalizatora na godzinę. Metanol całkowicie ulega przemianie w ciągu jednego przejścia przez katalizator.

Produkty płynne reakcji zawierają 70 — 80 proc. benzenu, 12 — 17 proc. toluenu, 4 — 6 proc. ksyłenu, 4 — 6 proc. wyższych homologów benzenu. Dla wyprodukowania 1 tonny toluenu potrzeba 1,45 t benzenu i 0,85 t metanolu. Duże znaczenie posiada także synteza izooktanu (dla silników lotniczych) i innych izoparafin oraz synteza węglowodorów cyklicznych.

Odwodornienie butanu i jego alkilowanie.

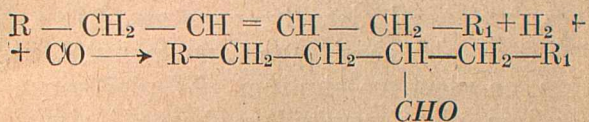
Ciekły butan, zawierający około 96 proc. n-butanu, 3 proc. izo-butanu i 1 proc. pentanu, zostaje odparowany przez ogrzewanie parą wodną w temp. 100 C, ogrzany do temp. 500 — 550° C w wy-

mienniku ciepła i przepuszczony przez katalizator, który znajduje się w rurach pionowych ogrzewanych gazem. Katalizator składa się z Al₂O₃ z dodatkiem 8 proc. Cr₂O₃ oraz 1-2 proc K₂O.

Odwodornienie n-butanu zachodzi w 20 — 25 proc. Otrzymuje się w gazie około 20 proc. n-butylenu. Po odwodornieniu gaz spręża się do 8 atm., chłodzi się wodą do 25° C, a następnie solanką do — 5° C. W tych warunkach skraplają się olefiny przeznaczone do alkilacji. Reakcję alkilowania prowadzi się w pionowych naczyniach cylindrycznych, izolowanych, zaopatrzonych w mieszadło. Temperatura reakcji 0° C, ciśnienie w naczyniu 0,5 atm. Wprowadza się gaz do kwasu siarkowego 96%, który zmienia się periodycznie co 3 godziny. Czas przebywania w reaktorze 40 minut. Otrzymuje się gaz zawierający 42% izo-butanu obok takiej samej ilości n-butanu i reszty innych węglowodorów. Po oddzieleniu butanu produkt reakcji składa się z 85 proc. izo-butanu, 12 proc. n-butanu i 3 proc. propanu. Oprócz fabryki Leuna alkilację prowadziła tylko jeszcze fabryka w Scholven.

Proces O X O.

Działając gazem wodnym (CO — H₂) na olefiny w obecności katalizatora stosowanego do syntezy Fischer — Tropscha, otrzymujemy aldehydy i według ogólnego wzoru:



w następnym stadium aldehydy poddaje się redukcji do alkoholi.

Odkrycie tej metody miało miejsce w pracowniach Ruhrchemie, zaś opracowanie techniczne przeprowadzono przy udziale I. G. Planowano przy końcu wojny produkcję 8 — 10.000 ton alkoholi. Produkcja tą metodą osiągnęła jednak tylko poziom 40 — 50 ton miesięcznie, z powodu braku surowca (syntiny). W Leuna próbowano wykorzystać do tego celu żółty olej z syntezy wyższych alkoholi, zawierający olefiny, ale okazał się on gorszy od syntiny.

Przebieg reakcji jest następujący: na-przód następuje przyłączenie CO do cząsteczki olefiny; ten produkt pośredni trudno wyodrębnić ponieważ natychmiast ulega on redukcji, tworząc aldehydy.

Dalsza redukcja, w następnym stadium syntezy, daje w rezultacie alkohole pierwszorzędowe. Powstaje mieszanina różnych alkoholi, która jest tym bardziej złożoną, że w warunkach syntezy olefiny mają tendencję do izomeryzacji.

Reakcja pierwsza, przyłączenia CO następuje w fazie ciekłej pod ciśnieniem 200 atm. w temp. 150 — 160°C. Katalizator jest w formie zawiesiny w cieczy, ilości 3 — 5% (wagowo). Czas reakcji 20 minut. Niższe olefiny reagują bardzo łatwo. Obok reakcji tej zachodzą inne, uboczne. Aldehydy polimeryzują, dając produkt „Dickol“, w ilości do 20% surowego produktu. Około 1/3 aldehydów zostaje zredukowane do alkoholi. Nie oddziela się aldehydów po pierwszym stadium syntezy. Jeżeli są one potrzebne to lepiej jest dokończyć redukcję w drugim stadium, oddzielić alkohole i utlenić je do aldehydów. W drugim stadium redukcji, oprócz przemiany aldehydów na alkohole, następuje rozszczepienie około 50% polimerów „Dickol“ na alkohole odpowiednie do aldehydów, które uległy przedtym polimeryzacji. Redukcję hamuje obecność CO, dlatego redukcja musi być prowadzona w drugim stadium, które prowadzi się również pod ciśnieniem 200 atm, lecz w wyższej nieco temperaturze 170 — 195°C, w obecności tego samego katalizatora, co pierwsze stadium. W pierwszym stadium nie przeszkadza obecność siarki w surowcach, lecz te zanieczyszczenia przeszkadzają przy redukcji. W drugim stadium stosuje się katalizator składający się z siareczków niklu i wolframu.

Produkt surowy zawiera 16 — 17% alkoholi, które oddziela się od węglowodorów przez tworzenie estrów z kwasem borowym, albowiem sama destylacja nie wystarcza. Wydajność syntezy jest niewielka i tylko 60 proc. olefin ulega przemianie, a z tego około 80 proc. uzyskuje się jako alkohole.

Otrzymywanie „Synolu“

Z gazu do syntezy, zawierającego CO i H₂ w innym nieco stosunku, niż w wypadku syntezy Fischer - Tropscha, otrzymuje się na katalizatorze żelaznym, pod średnim ciśnieniem produkty zupełnie inne niż syntina. W zakładach I. G. Farbenindustrie opracowano w roku 1940 metodę otrzymywania „Synolu“, która polega na tym, że gaz do syntezy, CO : H₂ = 1 : 0,7/0,8, pod ciśnieniem 18 — 25 atm, w temperaturze 190 — 200°C, przeprowadza się nad katalizatorem żelaznym stopionym, takim, jaki stosuje się do syntezy amoniaku w Leuna. Otrzymuje się produkty ciekłe, składające się z alkoholi, przeważnie pierwszorzędowych o prostym łańcuchu oraz węglowodorów.

Gaz do syntezy o takim składzie otrzymywano albo przez dodawanie CO do gazu wodnego, albo przez wytwarzanie gazu wodnego z koksu, tlenu i pary wodnej z dodatkiem CO₂. W zakładach Leuna dodawano do gazu wodnego tlenek węgla wypłukiwany z gazu stosowanego do syntezy amoniaku. Nie wystarczało jednorazowe przepuszczenie gazu przez reaktor, lecz krążył on stale. Ilość świeżego gazu, jaką dodawano do gazu krążącego wynosiła 1 objętość na 7 — 20 objętości gazu krążącego. Przepływał on z dość znaczną prędkością, około 110 m³/m³ katalizatora w celu utrzymania niskiej temperatury. Ażeby utrzymać temperaturę reakcji 185° w granicach ± 1°, stosowano dwufenyl jako środek chłodzący, zamiast wody ze względu na trudności aparaturowe. Podwyższenie temperatury jest niepożądane, ze względu na tworzenie się karbonylku żelaza, jak również i wydzielania się węgla na katalizatorze. Katalizator, w miarę obniżania aktywności musi pracować w coraz wyższych temperaturach. Po 9 miesiącach, u kresu aktywności katalizatora, temperatura dochodzi do 225°C.

Wydajność płynnych produktów wynosi w najlepszym wypadku około 165 g na 1 m³ CO — H₂. Skład chemiczny pro-

duktów był dość zmienny, z czego stanowiły:

alkohole	35 — 50 proc.
olefiny	25 — 40 „
parafiny	20 — 35 „

Granice temperatury wrzenia surowych produktów: 30 — 40 proc. od 50 do 100°C, 35 — 40 proc., od 100 do 200°C i 25 — 30

proc. od 200 do 350°C. Najwięcej alkoholi znajdowało się w frakcji 150 — 200° C.

Duże trudności aparaturowe napotkało przy konstrukcji odpowiedniego reaktora. Najwięcej kłopotu sprawiało stapianie się katalizatora i trudności usunięcia go. Miało to miejsce zarówno przy stosowaniu reaktorów typu rurowego jak i skrzyniowego (wg. Fischer-Tropscha).

Sposób sporządzania katalizatora polega na stapianiu żelaza z węglem drzewnym w strumieniu czystego tlenu, następnie stop wygotowuje się z azotanem glinu i potasu rozpuszczonymi w stężonym kwasie azotowym i po odparowaniu nadmiaru kwasu — stapia się. Po ostygnięciu kruszy się stop na kawałki 1 — 3 mm. Skład chemiczny przygotowanego katalizatora jest następujący:

Al ₂ O ₃	2,5%
K ₂ O	0,2—0,6%
S	0,16%
C	0,03%
Fe ₃ O ₄	97%

Katalizator redukuje się wodorem w temp. około 450°C. Nie zawsze wystarcza ta temperatura. Doświadczenie wykazało, że redukcję prowadzić można w granicach temperatury 380—650°C. Ważną rzeczą jest przy redukcji zachowanie dużej szybkości przepływu wodoru.

Przeróbka produktów syntezy opiera się głównie na utworzeniu estrów z kwasu borowego, i wyższych alkoholi. Estyfikację należy prowadzić tak, aby całkowicie usunąć tworzącą się wodę. Razem z wodą wydzielają się także i lżejsze węglowodory: cięższe pozostają z estrami i łatwo je oddzielić przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Estry hydrolyzuje się. Alkohole i olefiny przerabia się dalej jedną z metod wyżej opisanych.

Produkcja „Mersolu“.

Dalszym ulepszeniem wykorzystania węglowodorów parafinowych otrzymanych z syntezy Fischer - Tropscha była metoda otrzymywania „Mersolu“, która polega na przerobie parafin z SO₂ i Cl₂.



produkt zostaje następnie zmydlony, dając sulfonian sodowy. Jako materiał wyjściowy stosowano frakcję ropy fischerowskiej, wrzącą w granicach 220 — 320°C. Ze względu na zawartość 5—12 proc. olefin, poddawano ropę wstępnemu uwodornieniu pod ciśn. 220 atm., w obecności siareczków niklu i wolframu, aby przeprowadzić je w związki nasycone i uniknąć przez to strat chloru.

Reakcja parafin z SO₂ i Cl₂ zachodzi pod normalnym ciśnieniem i w zwykłej temperaturze przy udziale promieni ultrafioletowych, jako katalizatora. Reakcję prowadzi się w sposób nieciągły, przepuszczając przez pewną porcję parafin gazowy chlor i bezwodnik siarkawy.

Wieże reakcyjne są 6 — 7 m wysokie, mają 1,8 — 2 m średnicy, mieszczą w sobie 10 — 12 ton surowca.

Dalsza przeróbka produktu polega na zmydleniu. Otrzymane mydło jest gorsze od naturalnego, ponieważ nie zawiera składników koloidalnych, które brud utrzymują w stanie zawiesiny. Dlatego dodaje się do tego mydła szkło wodne albo tylozę (produkt otrzymywany z celulozy sodowej i chlorku acetylu). Otrzymane mydło nadawało się dobrze do użytku lecz było mało ekonomiczne z powodu swej znacznej rozpuszczalności. Najlepiej nadawało się do produkcji proszków mydlanych.

Mydło „Mersol“ nadaje się również do przygotowania emulsji w procesach polimeryzacji, jak np. przy produkcji buni. Fabryki buni nie wprowadziły tego jednak u siebie, stosując w dalszym ciągu „Nekal“ (izopropyl - sulfonian sodowy).

Produkcja kwasów tłuszczowych.

Surowcem jest parafina syntetyczna, otrzymywana metodą Fischer - Tropscha. Bardzo niewielkie ilości kwasów tłuszczowych (0,35 proc. wszystkich produktów płynnych) tworzy się podczas syntezy węglowodorów. Możliwe, że zmiana warunków syntezy mogłaby wpłynąć na powiększenie ilości tego produktu. Utlenianie parafiny syntetycznej na kwasy tłuszczowe rozwinęło się jednak na skalę przemysłową, dostarczając podczas wojny duże ilości tego produktu. Najodpowiedniejszym surowcem jest parafina, zawierająca węglowodory o prostym łańcuchu od C_{16} do C_{30} . Utlenianie prowadzi się za pomocą powietrza w temperaturze $140 - 160^\circ$ w obecności katalizatorów w postaci soli kwasów tłuszczowych manganu i innych metali; obecność związków siarki i fenoli przeszkadza utlenianiu.

Parafina powinna odpowiadać następującym wymaganiom:

siarki $< 0,1\%$

temp. mięknięcia $40 - 55^\circ C$

„ wrzenia (15 mm) $180 - 350^\circ$

Przebieg procesu utleniania jest następujący. Ładunek parafiny (8 — 20 ton) z dodatkiem 0,2 proc $KMnO_4$ w 15 proc. roztworze wodnym reaguje w temperaturze $110^\circ C$ z powietrzem, które przepuszcza się w ilości $460 m^3$ /tonę parafiny/ na godzinę, w przeciągu 20 — 24 godzin. Według danych z Kędzierzyna katalizator dodaje się w formie mydła manganowego, a utlenianie prowadzi się w temp. $80 - 90^\circ$ i trwa 8 — 10 godzin. Parafina poddawana utlenianiu składa się z mieszaniny 1 części świeżej parafiny i 1,8 części materiału niezmydlającego się z poprzednich partii. Po zakończeniu utleniania następuje wymywanie produktu, zubożenie, zmydlenie, ogrzewanie, destylacja, hydroliza.

Ze względu na korozję aparat winien być wykonany z glinu i stali stopowej. Aluminium ulega działaniu korozyjnemu lotnych kwasów tłuszczowych, o małym

ciężarze cząsteczkowym. Te kwasy ($C_1 - C_4$) wypłukuje się wodą z gazów opuszczających aparat. Są to: kwas mrówkowy, octowy, masłowy i propionowy. Wyższe kwasy otrzymuje się przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem z głównego produktu reakcji. Kwasy $C_5 - C_7$ redukuje się do alkoholi, które z bezwodnikiem ftalowym dają żywicę. Kwasy $C_7 - C_9$ znajdują również zastosowanie do gaśnic pianowych. Kwasy $C_9 - C_{11}$ stosuje się do flotacji rud.

Najważniejszą jest frakcja kwasów $C_{10} - C_{18}$ wydzielona przez destylację pod ciśn. 3 atm., która służy do wyrobu mydła i tłuszczów jadalnych. Specjalnie do jadalnych tłuszczów stosowano później z lepszym rezultatem frakcję kwasów $C_9 - C_{16}$, po usunięciu z niej kwasów dwuzasadowych. Wyższe kwasy, jak $C_{18} - C_{24}$ służą do zmięczania skóry w połączeniu z trój- etanolaminą, a także, w postaci mydeł cynkowych, magnezowych i wapniowych, jako „sztuczna wazelina“.

Produkcja tłuszczów jadalnych z syntetycznej parafiny budzi duże zainteresowanie. Wyodrębnione kwasy $C_9 - C_{16}$ estryfikuje się z gliceryną. Tak otrzymany tłuszcz jest asymilowany w organizmie w 90 proc. Tłuszcz ten zawiera kwasy o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla. Wygląd i smak jest bardzo podobny do oleo-margaryny.

PROBLEM OF SYNTHESIS OF LIQUID FUELS

SUMMARY

Hydrogenation of Coal.

Fischer-Tropsch's Synthesis.

Others Catalyfic Processes:

- 1) Synthesis of higher grade Alcohols
- 2) Synthesis of Toluene
- 3) Dehydrogenation and Alkilation of Butane
- 4) OXO - Process
- 5) Production of Fatty-Acids.

LITERATURA:

1. W. A. Bone & G. W. Himus — Coal, its Constitution and Uses — London 1936.
2. A. W. Nash and P. A. Howes — The Principles of Motor Fuel Preparation & Application — London, 1938.

3. **Dr J. Schmidt**, — Das Kohlenoxyd — Leipzig, 1935.
4. Sintez żydkogo topliwa iz okisi ugleroda i wodoroda. Zbornik pieriewodnych statiej. Gos. Chim. Izdat. Moskwa, 1940.
5. **J. C. Lane & B. H. Weil** The Synthine Process—Petroleum Refiner, **25**, 87(1946).
6. U.S.A. Bureau of Mines Information Circular 7370, 7375, 7376.
7. **V. N. Ipatieff & G. S. Monroe** — Synthesis of Methanol — J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2168(1945).
8. **F. Fischer** — Ueberblick über die Synthesen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff — Oel und Kohle in Gem. mit Brennstoff Chem. 1.VI.1943. str. 517.522.
9. Gesammelte Abhandlungen zur Kenntniss der Kohle.
10. **N. F. Siedych** — Nowe wysokooktanowe składniki paliw — „Nafta“ N 1, styczeń 1947. str. 23—25.

Zagadnienie pracy i płacy w przemyśle chemicznym na tle Planu Trzyletniego

Inż. A. Pile.

W rozważaniach nad zagadnieniem pracy i płacy należy stale pamiętać o tym, że głównym celem, który mamy osiągnąć, jest **właściwy udział przemysłu chemicznego** w odbudowie i rozwoju gospodarczym Polski, równoznacznym z podniesieniem dobrobytu Jej obywateli.

Pierwszym etapem na drodze odbudowy przemysłu było zmobilizowanie sił do pracy, uratowanie dla gospodarki narodowej wszelkich możliwych aktywów przed zniszczeniem, rozszabrowaniem i zaprzepaszczeniem, uruchomienie przemysłu i wreszcie stworzenie zrębów organizacyjnych tegoż przemysłu.

Etap ten mamy już poza sobą.

Etap następny to Plan Trzyletni.

Właściwy udział przemysłu chemicznego w realizacji tego planu zależeć będzie od jasnego sformułowania roli, jaką ma w najbliższej przyszłości odegrać ten przemysł, od wyjaśnienia wpływu czynnika ludzkiego i wydajności pracy na tempo odbudowy i od realizacji właściwej polityki na odcinku zatrudnienia i płacy

Ustalenie roli, jaką musi odegrać w odbudowie gospodarczej przemysł chemiczny, jest zagadnieniem pierwszorzędnej wagi. Jeżeli bowiem w ciągu najbliższych kilku lat przemysł ten ma odegrać drugorzędną rolę, to słuszną jest rzeczą, aby w okresie dotkliwego braku fachowców, jak największą ich ilość skierować na odcinki ważniejsze, przez właściwą politykę płac.

Wydaje mi się jednak, że tak nie jest. Zmniejszenie możliwości produkcyjnych przemysłu niemieckiego na skutek prze-

granej wojny, daje nam jedyną może w historii szansę rozwoju przemysłu. Dotyczy to w szczególności przemysłu chemicznego, opartego o naturalną bazę surowcową, jaką jest węgiel.

Nie należy jednak zapominać, że przemysł niemiecki, posiadający dużą ilość fachowców i doświadczenie, szybko może się odrodzić. Również inne państwa, mniej zniszczone przez wojnę poza doświadczeniami własnymi zdobyły wiele materiałów, dotyczących tajemnic przemysłu niemieckiego w postaci przejętych dokumentów i mobilizacji fachowców niemieckich dla własnego przemysłu.

A zatem od tempa rozwoju przemysłu chemicznego zależy jego przyszłość.

Drugim ważnym argumentem jest to, że przemysł chemiczny przetwarza tanie surowce na wartościowe produkty, które przeważnie są ważnymi surowcami dla innych przemysłów.

Trzecim — że daje największe bodaj obroty na zatrudnionego pracownika, a więc i największe stosunkowo korzyści dla państwa. Tabela, zestawiona na podstawie danych statystycznych z 1937 r. przez prof. inż. Wł. Kuczewskiego w Kongresowym Przeglądzie Technicznym, ilustruje słusność tego twierdzenia. Oto niektóre dane z tej tabeli: str. 176.

Słusność ta jest tym większa, że przemysł chemiczny ma przed sobą ogromne możliwości, wynikające z praw naukowej organizacji, a przede wszystkim z prawa zwiększenia produkcji i prawa koncentracji.

Gałęzie przemysłu przetwórczego	Liczba zatrudnionych robotników	Obrót roczny	
		w milionach zł. Ogółem	Na 1 robotnika w tysiącach zł.
P o l s k a	730.134	6.439	8,8
w tym przemysł:			
spożywczy	86.461	1.601	18.6
włókienniczy	157.067	1.260	8.0
metalowy	155.715	1.186	7.6
chemiczny	54.533	971	17.8
drzewny	68.146	349	5.1
mineralny	81.041	288	3.6
papierniczy	17.328	195	11.3
elektrotechniczny	17.515	181	10.3
skórzany	10.383	161	15.5
poligraficzny	14.145	96	6.8
budowlany	50.253	—	—
przemysł górniczo-hutniczy:			
kopalnictwo węgla	80.700	760	9.4
hutnictwo żelazne	30.177	427	14.1
hutnictwo cynkowe	5.300	60	11.3

Czwartym argumentem jest to, że usprawnienia w naszym przemyśle nawet drobne, przy masowym charakterze wytwórczości chemicznej, dają duże korzyści gospodarce.

Argumentów takich ludzie, stojący na kierowniczych stanowiskach w naszym przemyśle, znajdują z pewnością więcej.

Jasne jest, że szybkość narastania majątku narodowego, a co za tym idzie powszechnego dobrobytu obywateli, będzie zależęć przede wszystkim od różnicy między wartością produkcji i konsumpcji. Im ta różnica będzie większa, tym większe tempo odbudowy, tym większa siła nabywca pieniądza, tym większa wartość realna zarobku człowieka pracy i tym większe prawo do zwiększonej konsumpcji.

A więc im więcej chcemy podnieść konsumpcję dóbr produkcyjnych, tym bardziej musimy podnieść wydajność pracy.

Pod wydajnością pracy rozumiem wszystkie te czynniki, które prowadzą do powiększenia różnicy między wartością produkcji i konsumpcji. Mówiąc o wydajności pracy myślę o jej zależności od ludzi, zajmujących wszystkie szczeble w hierarchii przemysłowej.

Jeżeli chodzi o przemysł chemiczny stwierdzamy, że pod względem ilości asortymentów produkowanych artykułów, wielkości produkcji, jakości produkcji, pod względem stanu urządzeń i nowoczesności metod, pod względem stanu organizacyjnego, ilości kwalifikowanych ludzi i stopnia ich wykorzystania, wreszcie — oszczędnego gospodarzenia czasem, energią, oraz materiałami, ma wiele jeszcze do zrobienia.

Z drugiej zaś strony jesteśmy pewni, że istnieją możliwości dużego postępu na wszystkich tych odcinkach. Jednak postęp ten może się dokonać wyłącznie mózgiem, sercem i rękami człowieka. A człowiekiem tym to Polak:

Zdolny — lecz zamało przeszkolony i doświadczony,
z inicjatywą — lecz z za małym zmysłem organizacyjnym,
pełen poświęcenia i zapału — lecz nie na-
zbyt wytrwały i cierpliwy,
ambitny i porywający się na wielkie sprawy — lecz niezawsze z wyczuciem miary
możliwości ich realizacji i bez liczenia się z ceną, jaką się za to płaci,
pracowity — lecz niedostatecznie odpowiedzialny i obowiązkowy.

Poza tym to człowiek, który przeszedł za-bory i okupację i dwie wojny światowe: rabowany, maltretowany, wyzyskiwany i oszukiwany, a więc zubożały, wyczerpany i nieufny.

Bez odbudowy człowieka nie osiągniemy odbudowy gospodarczej.

Największą uwagę należy zwrócić na odbudowę zaufania przez rozumną propagandę, sprawiedliwe traktowanie, obiektywną ocenę wyników pracy, wykazanie troski o los człowieka pracy i dobór ludzi na kierownicze stanowiska.

Niedopuszczalne jest ogłaszanie w prasie obietnic niezgodnych z zamierzeniami Rządu i nie liczących się z obecnymi możliwościami gospodarczymi.

Ludzi mniej uświadomionych politycznie i społecznie należy traktować narówni, a nawet z większą pobłażliwością, niż uświadomionych. Przez szkolenie i umożliwienie wykazania się pracą należy ich **związać własnymi zasługami z warsztatem pracy i ustrojem demokratycznym.**

Nieuzasadnioną nierówność płac między pracownikami tego samego zakładu, lub przemysłu, należy zlikwidować. Z drugiej zaś strony utrzymać i wzmocnić zależność płacy od wydajności, kwalifikacji i odpowiedzialności, przy czym system płacy winien być przystosowany do charakteru pracy danej branży.

Aby spełnienie tego postulatu było możliwe, konieczne jest **specjalne i jednolite przeszkolenie** dużej ilości ludzi, odpowiedzialnych za normowanie pracy i stworzenie **obiektywnej kontroli przez ten sam organ**, składający się z przedstawicieli Ministerstwa i Związków Zawodowych.

Drugą bardzo ważną sprawą jest podniesienie **wycucia miary** w traktowaniu zagadnień. Przykład musi iść z góry. Należy żądać i wymagać od ludzi rzeczy możliwych i należy liczyć, jaką cenę w najszerszym tego słowa znaczeniu, płacimy za wykonanie zlecenia.

Trzecim postulatem — to zwiększenie poczucia obowiązkowości i odpowiedzialności.

Czwartym — to podniesienie fachowości i rozwinięcie zdolności organizacyjnych.

Piątym — to rozwijanie dodatnich cech narodowych, ambicji, samodzielności, rzetelności, inicjatywy i pracowitości.

Wreszcie — to odbudowa ludzi dzielnych, karnych i uspołecznionych.

Należy pamiętać o tym, że organizacja przemysłowa i tryb życia człowieka zatrudnionego w przemyśle, wybitnie sprzyjają wychowaniu takiego człowieka. Kto się temu przeciwstawia, jest wrogiem odbudowy gospodarczej Kraju.

Mówiąc o człowieku, nie wolno pominąć milczeniem niektórych prawd. Zapotrzebowanie na fachowców w okresie intensywnej odbudowy jest ogromne. Wojna uśmierciła jednych, rozproszyła innych, „usamodzieliła“ wielu z pozostałych, w rezultacie do dyspozycji pozostało niewiele.

Dobrze więc, że odbudowujemy szkolnictwo i uruchamiamy kursy dokształcające. Pamiętajmy jednak, że na przygotowanie ludzi do pracy o szerszym zakresie kwalifikacji zawodowych trzeba wielu lat. Uzyskanie kwalifikacji na wąskim odcinku specjalności jest znacznie łatwiejsze.

Następna sprawa to wykorzystanie kwalifikacji już posiadanych. Nie wolno dopuścić do tego, aby ilość fachowców w przemyśle chemicznym zmniejszyła się, obniżał się ich poziom, aby byli niewłaściwie wykorzystani, lub przeciążani pracą dodatkową, nie mającą wiele wspólnego z ich fachowością i stanowiskiem.

Jeżeli chodzi o pracowników umysłowych to wydaje się, że w zakładach najbardziej odczuwać się będzie brak dobrych organizatorów, wysoko kwalifikowanych badaczy w instytutach i laboratoriach badawczych, oraz doświadczonych konstruktorów w biurach konstrukcyjnych. Dlatego należy stworzyć warunki, aby ludzi tego typu już zatrudnionych utrzymać i odciążyć od pracy dla nich niewłaściwej, a przez kontakt z wyższymi uczelniami wyławiać ludzi młodych i zdolnych, którzy mają ambicję wiedzy, zmysł twórczy, oraz wysokie poczucie odpowiedzialności, dając im pracę i możliwość kończenia studiów.

Jeżeli chodzi o pracowników fizycznych, to przemysł chemiczny potrzebuje w po-

równaniu z innymi przemysłami stosunkowo dużo pracowników wykwalifikowanych.

Dla porównania, jak się ta sprawa przedstawiała przed wojną, podaję poniżej zestawienie, sporządzone na podstawie danych statystycznych z 1937 r. (Mały Rocznik Stat. 1938):

dzenia. Do tego jednak dopuścić nam nie wolno, gdyż w okresie wzmoczonej odbudowy procentowa ilość rzemieślników musi być nie tylko utrzymana, ale wyraźnie powiększona.

Powracając do zagadnienia wzrostu wydajności pracy, należy sobie powie-

Przemysł	Odsetek robotników, których zarobek tygodniowy wynosił w 1937 r. złotych				Średnio na 1 godz.
	do 30 zł.	30—60 zł.	powyżej 60 zł.	średnio zł.	
Poligraficzny	51.6	25.2	23.2	39.85	0.89
Metalowy	46.7	38.6	14.7	36.28	0.81
Chemiczny	44.5	43.5	12.0	35.68	0.77
Skórzany	53.4	38.8	7.8	31.96	0.74
Budowlany	54.5	40.1	7.1	30.79	0.71
Włókienniczy	56.8	39.5	6.5	30.32	0.72
Elektrotechniczny	61.7	31.2	5.4	30.15	0.68
Spożywczy	63.6	31.4	5.0	27.63	0.64
Papierniczy	59.0	34.5	3.7	28.46	0.62
Odzieżowy	76.7	20.6	2.7	23.61	0.54
Mineralny	77.1	21.4	1.5	21.96	0.50
Drzewny	90.9	8.8	0.3	17.04	0.39

Z zestawienia tego wynika, że przemysł chemiczny zatrudniał procentowo najmniejszą ilość robotników mało kwalifikowanych, największą ilość wykwalifikowanych i jedną z najwyższych ilości wysoko-kwalifikowanych. Ostatnia rubryka wykazuje również, że przeciętna płaca godzinowa robotnika, zatrudnionego w przemyśle chemicznym, była jedną z najwyższych (trzecia po poligraficznym i metalowym).

Wśród wykwalifikowanych robotników, których kadry muszą wzrosnąć w miarę odbudowy przemysłu chemicznego, najtrudniej będzie o rzemieślników, ze względu na równoległe odbudowujące się inne przemysły. I na to musimy zwrócić szczególną uwagę.

W ostatnich czasach odczuwaliśmy dotkliwe straty w kadrach tego typu pracowników na skutek przechodzenia ich do innych przemysłów, w których otrzymywali wyższe wynagro-

dzieć otwarcie, że to zagadnienie nie jest równoznaczne z wyciśnięciem z pracownika tylko większego wysiłku. Wydajność pracy rozumiana tak, jak o tym wspomniałem na wstępie, może i winna się podnieść bardzo znacznie, a w rozumieniu pod tym pojęciem bezwzględnej wartości produkcji, przypadającej na jednego pracownika, nawet trzykrotnie.

Aby to było możliwe, należy na wszystkich stopniach hierarchii przemysłowej:

- 1) odbudowywać człowieka,
- 2) usuwać marnotrawstwo czasu i energii ludzkiej przez możliwie dokładne, realne i oszczędne opracowywanie zleceń, przez ustalenie organizacji i unikanie nieprzemysłanych jej zmian, przez właściwy podział kompetencji i zakres odpowiedzialności, przez stałą opiekę nad wykonawcą (instrukcje, informacje, zaopatrzenie w materiał

i narzędzia itp.), przez schematyzowanie pracy, przez rozumną i stałą kontrolę,

- 3) usuwać marnotrawstwo materiału, narzędzi, maszyn, i energii przez użycie właściwych i możliwie znormalizowanych materiałów i narzędzi, przez opiekę nad urządzeniami i dobre ich wykorzystanie, przez usuwanie źródeł zbędnych strat materiałów i energii, przez ścisłą kontrolę zużycia i jakości.
- 4) unowocześniać metody pracy i aparaturę, opierając się na naukowej organizacji, pracy oraz zdobycach nauki i techniki przez właściwą kolejność inwestycji i usprawnień organizacyjnych, przez ścisłą współpracę z instytutami badawczymi i uczelniami, przez popieranie wynalazczości. W tym ostatnim wypadku w wynagrodzeniu za uzyskane oszczędności należy uwzględnić wszystkich, którzy się do ich uzyskania przyczynili, a więc tych którzy podnieśli i dokładnie określili potrzebę usprawnienia, tych którzy dali właściwe rozwiązania i tych, którzy w realizacji usprawnienia wzięli czynny i pożyteczny udział.
- 5) usunąć szybko łącznie z wymienionymi wyżej przejściowe bolączki przemysłu chemicznego: jak niesprawne i niedostateczne zaopatrzenie, niewykorzystanie istniejących urządzeń (gdy to niemożliwe — skierować nadmiar rąk roboczych do zakładów pilnie ich potrzebujących), obciążenie zbędną sprawozdawczością itp.

Okrzyzaną bolączką państwowego przemysłu jest powódź sprawozdań. Zagadnienie to jest bardzo poważne, gdyż obciąża zwykle najwartościowszy element ludzki w zakładach i zjednoczeniach i uniemożliwia mu spełnienie właściwych jego zadań. Należy dążyć

do jednolitej organizacji wewnątrz zakładów i żądać sprawozdań takiej treści, którą łatwo wypełnić na podstawie normalnych materiałów fabrycznych.

Podniesienie wydajności pracy poszczególnego pracownika jest zagadnieniem doniosłym, lecz jest ściśle związane z momentami psychologicznymi i materialnymi, omawianymi w rozważaniach nad odbudową człowieka. Jestem przekonany, że przez stworzenie warunków sprzyjających dla wzrastania tej wydajności, sprawa ta ruszy z miejsca.

Musimy sobie jednak powiedzieć, że wzrost zarobków uzasadniony ekonomicznie jest pożyteczny, i konieczny, że nierówność płac, spowodowana różną wydajnością, jest usprawiedliwiona i konieczna. Jeszcze raz podkreślam potrzebę obiektywnej oceny wydajności pracy i płac przez ten sam czynnik, składający się z przedstawicieli Ministerstwa i Związków Zawodowych. Również należy podkreślić znaczenie przystosowania systemu płacy do specyficznych warunków w danym przemyśle.

System akordowy w przemyśle chemicznym w normalnej swej postaci jest niezmiernie trudny, a w wielu wypadkach wprost niemożliwy do wprowadzenia. Nie dowodzi to jednak, że niemożliwe jest uzależnienie płacy od wyników pracy. W wielu wypadkach można jako miernik zastosować jakość produktu, wydajność surowcową, zmniejszenie zużycia maszyn, urządzeń, energii, materiałów technicznych itp. Należy tylko zwrócić baczniejszą uwagę na wpływ pracy na jej wyniki i zebrać odpowiednią ilość danych statystycznych, obserwacji i pomiarów.

Mamy nadzieję, że w przemyśle chemicznym zostanie zastosowana polityka zatrudnienia i płac, uwzględniająca rolę, jaką ma spełnić ten przemysł w odbudowie i rozwoju gospodarczym Polski, że ta polityka uzgodni postulaty odbudowy człowieka dla tego przemysłu i jego specyficzny charakter, że zostaną ustalone i możliwie szeroko zakres-

lone ramy samodzielności i odpowiedzialności za wyniki pracy dla ludzi kierujących przemysłem chemicznym.

Wierzimy, że walka o wzrost wydajności pracy w najszerszym słowa tego znaczeniu będzie dalej prowadzona przez wszystkich uświadomionych pracowników przemysłu chemicznego, i że w atmosferze, sprzyjającej dla prowadzących

ją, zostanie wygrana, dając w wyniku osiągnięcie zamierzonego i na wstępie zdefiniowanego celu.

S U M M A R Y

Author has pointed the importance of human factor and its ethical value in post-war reconstruction of Polish chemical industry, based on 3-year plan.

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

Szkoła analizy wagowej i miareczkowej

Tadeusz MIŁOBĘDZKI.

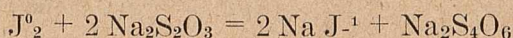
Wydanie II, przerobione i uzupełnione. Kraków, 1947. Firma Wiedza, Zawód, Kultura, str. 140 — IX.

Wydanie drugiego podręcznika prof. Miłobędzkiego jest bardzo na czasie, gdyż brak podręczników uniwersyteckich w dziedzinie nauk przyrodniczych jest katastrofalny.

Układ — szczególnie w części wagowej — pozostał (w porównaniu z wydaniem pierwszym) niezmienny, tylko nieco rozszerzony. Opis przyrządów i czynności jest potraktowany szeroko; uwagę szczególną zwraca autor na wagi analityczne; jest to zupełnie słuszne, gdyż brak zrozumienia czynności przy ważeniu, lub nieudolność wykonywania — to poważna bolączka początkującego analityka. Kalibrowanie i sprawdzanie naczyń miarowych — może nieco za szczegółowe, ale bardzo potrzebne. Oznaczenia wagowe str. 38 — 74) od prostych (woda) do skomplikowanych (krzemiany) — nie nasuwają uwag krytycznych, gdyż z opisu stwierdzić można, iż autor wykonywał te oznaczenia niejednokrotnie sam i zna świetnie wszystkie tajniki metod. To nie są opisy kopiowane z innych książek, jak to się niejednokrotnie zdarza w poważnych nawet podręcznikach (np. u W. i H. Biltzów). Z opisów prof. Miłobędzkiego nie można usunąć ani jednego słowa, gdyż za każdym słowem stoi treść.

Metody wagowe zawierają też wszystkie niezbędne równania chemiczne. Tu należałoby wyrównać pewne drobne różnice. Tak np. na str. 60 (analiza mosiądzu) przy rozpuszczaniu Cu w HNO₃ wydziela się N₂O₄, a na str. 49 przy reakcji analogicznej wydziela się NO₂; równanie 1) na str. 60 wymaga omówienia, gdyż działanie kwasu azotowego na Cu i Zn nie jest jednakowe.

Analiza miareczkowa wraz ze wstępem (str. 75 — 85) z częścią teoretyczną alkacymetrii (str. 82 — 91) to szereg pięknych wykładów z dziedziny metod objętościowych, w literaturze podręcznikowej polskiej trudno o wykłady lepsze; uważam, że wszystkie uczelnie powinny zalecać „Analizę miareczkową“ prof. Miłobędzkiego na drugim roku studiów przyrodniczych. Autor zwraca szczególną uwagę na zmiany wartościowości i znakuje to wyrażenie — lecz nie podaje niektórych równań w postaci jonowej. Nie zawsze jednak wyjaśnić można metodą wartościowości istotę procesu. Tak np. na str. 121 podano podstawowe równanie jodometryczne w postaci następującej:



Pracujący widzi z tego równania, jaka przemiana zaszła w jodzie — niejasne jest jednak przejście od tiosiarczynu do cztero-tionianu — postać natomiast jonowa da całkowite wyjaśnienie przemian.

Język podręcznika — jasny i poprawny; autor używa prawie powszechnie trybu rozkazującego przy opisie czynności analitycznych np. „odważ“, „spłucz“,

„rozcieńcz“; ożywia to wykład i znacznie skraca tekst, a unika się w ten sposób nieznośnej liczby mnogiej — „przelewamy“, „sączymy“ itp.

Firma wydawnicza pożalowała sławnemu Nauczycielowi dobrego papieru; na szarej bibule nie można było odbić porządnie świetnych rysunków.

Inż. Marian Kowalski

ZE ŚWIATA

WIEŚCI Z ZA OCEANU.

Prasa fachowa Amerykańska poświęca wiele uwagi sprawie wniosku prezydenta Trumana o przyznanie sumy półtora miliarda dolarów na cele badań naukowych. Stanowi to poważny odsetek w budżecie federalnym Stanów Zjednoczonych i jest zupełną nowością, jeżeli chodzi o dotychczasowe prawo i zwyczaj. Badania naukowe prowadzone były w szerokim zakresie, ale nie z funduszy federalnych. Jak się odniesie Kongres do tego wniosku ustawodawczego prezydenta, trudno dziś przewidzieć. Zaznaczyć należy, że w celu kontroli zużycia owej astronomicznej, jak na stosunki europejskie sumy, prezydent Truman stworzył rząd zwany Scientific Research Board, który ma opiniować, w jakim kierunku badania naukowe mają być prowadzone. Aczkolwiek nikt nie wątpi, że większość funduszy będzie zużyta na rozwój tych nauk teoretycznych i praktycznych, które mają zapewnić potęgę militarną Stanów Zjednoczonych, to jednak jest także dla wszystkich oczywiste, że jest to również próba opanowania nie militarne, ale kulturalno-techniczne wszystkich innych narodów tak, aby nie mogły nadążyć w rozwoju całokształtu badań i praktycznych ich zastosowań i aby Stany Zjednoczone prymat w tym pochodzie techniki i cywilizacji utrzymać mogły.

Decyzja prezydenta Trumana wynikała jako konsekwencja udanych prac nad bombą atomową. Prace zbiorowe prowa-

dzone pod jednolitym kierunkiem uczonych wykazały i sprawność i efektywność, a co najważniejsze, racjonalność prowadzenia badań naukowych przez państwo jako takie, a nie przez poszczególne gałęzie przemysłu.

Rozpatrując jedno z najważniejszych przyszyłych posunięć rządu Stanów Zjednoczonych, zmierzające do ujęcia w swoje ręce racjonalnego rozwoju badań naukowych i ich zastosowań praktycznych, należy cofnąć się myślą do momentu, gdy prezydent Roosevelt powziął decyzję na własną rękę w sprawie przydzielenia dwóch miliardów dolarów na pracę, związane z produkcją bomb atomowych. Rząd Stanów Zjednoczonych miał wówczas inne sumy, sięgające ośmiu miliardów dolarów, które zużył na popieranie wszystkich badań naukowych i naukowo-technicznych celem przygotowania zwycięstwa. Ponieważ wojna kosztowała Stany Zjednoczone około trzystu miliardów dolarów, wynika, że około trzech procent z ułamkiem wydano na badania naukowe.

Liczby wyrażone w procentach mówią więcej, aniżeli astronomiczne cyfry, niepowiązane ze znajomością liczb względnych. Poznanie wielkości odsetek wydanych na badania naukowe posiada wielkie znaczenie. Wskazują one na rząd wielkości sum, które powinno wydawać każde państwo, chcące zachować swoją niezależność gospodarczą, i zapewnić sobie możliwość konkurencji na rynkach zagranicznych. Powinniśmy skwapliwie zbierać dane liczy-

bowe i w procentach wyrażać te wydatki, które ponosi każde z państw po wojnie, aby zapewnić możliwość należytego prowadzenia badań naukowych i przemysłowych, bez których już po kilku latach grozić mu może zanik w rozwoju przemysłowym i gospodarczym. Na podstawie owych liczb względnych powinniśmy obliczyć, ile Polska ma wydawać na cele badań naukowych.

W tym znaczeniu obchodzi nas każde nowe zestawienie statystyczne. Np., dowiadujemy się z prasy amerykańskiej, że badania naukowe prowadzone w zakresie chemii nieorganicznej dla odpowiednich gałęzi przemysłu obciążają dwoma procentami produkt wytwarzany przez ten przemysł. Osetek jest prawie dwukrotnie większy w przemyśle organicznym, obejmującym różne gałęzie wytwórczości. Liczby te powinny być wzięte pod uwagę, gdy się myśli o naszych stosunkach polskich. Bez tego wkładu, który jest dość wysoki, nie może być mowy o tym, abyśmy mogli nadażyć za rozwojem techniki zagranicznej.

Zapobiegliwi Amerykanie wyzyskują wszystkie dostępne środki, aby poznać, i to dokładnie, wszystko, co Niemcy zrobili podczas wojny. Liczne ekspedycje wysłane w teren przywiozły szczegółowe sprawozdania o stanie rozwoju przemysłu, zwłaszcza interesującego nas przemysłu chemicznego. Ale nie dość na tym. Dowiadujemy się, że ma być ogłoszone drukiem jedenaście tomów, poświęconych na opis postępu chemii w Niemczech. Napisanie tego zbiorowego dzieła powierzono Niemcom. Zapomniano o ich roli w czasie wojny. Oto spis autorów: W. Klemm ma napisać dwa tomy o postępach chemii nieorganicznej. K. Clusius o chemii fizycznej, W. Hüchel ma napisać jeden tom poświęcony chemii nieorganicznej teoretycznej, a W. Ziegel cztery tomy z zakresu preparatyki organicznej. Dwa tomy biochemii napisze R. Kuhn i jeden tom z metalurgii M. Hansen.

Niezależnie od prac rozpoczętych przez stowarzyszenie bibliotekarzy w Stanach Zjednoczonych, które korzystało z zasiłku Fundacji Rockefellera i zakupiło pewną liczbę kompletów wydawnictw naukowych za okres wojny, powstała nowa organizacja zbiórki książek i czasopism naukowych. Organizacja ta nosi nazwę Book Center for War Devastated Libraries, Inc., Library of Congress, Washington 25, D. C. Rozpoczęła ona swoją pracę od odezwy do uczonych i stowarzyszeń naukowych wzywającej do zbierania książek i czasopism dla niesienia pomocy bibliotekom — w krajach zniszczonych wojną.

Na uwagę specjalistów organików zasługuje artykuł F. D. Rossiniego, który się ukazał w „Chemical and Engineering News“ w dn. 20 stycznia b. r. Rossini jest wybitnym termochemikiem, znanym z szeregu prac nad ciepłem spalania węglowodorów. Po wojnie został wybrany na przewodniczącego Międzynarodowej Komisji Termochemicznej, utworzonej przy Międz. Unii Chemicznej na wniosek Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Od szeregu lat, zwłaszcza po śmierci E. Washburna, kierownika działu badań nad składnikami nafty, Rossini prowadzi obszerne badania nad wydzielaniem czystych węglowodorów z ropy naftowej, względnie z jej licznych frakcji, uzyskanych za pomocą frakcjonowanej destylacji.

W artykule zacytowanym Rossini podaje do wiadomości, że dotychczas zidentyfikowano 72 węglowodory z ropy naftowej. Chcąc oddziaływać na wyobraźnię czytelnika, Rossini wzmiankuje, że na przeprowadzenie badań zużyto dotychczas dwieście lat pracy jednego człowieka. (200 man-power). Zarówno rząd federalny, jak też przemysł naftowy nie cofnął się przed obawą wydania olbrzymiej sumy pieniędzy, aby badania podobne przeprowadzić. A przecież nie dały one normalnego zysku. Są podstawowym materiałem do naszej wiedzy zasadniczej, tak potrzebnej, aby nie tylko nauka czysta, ale wszelkie jej zastosowania rozwijać się mogły.

Przemysł szwedzki

Prof. E. Trepka

Przemysł chemiczny w Szwecji rozwinął się na większą miarę dopiero w osatnim dziesięcioleciu, głównie w okresie niedawno zakończonej wojny. Szwecja nie rozporządza tak podstawowymi surowcami chemicznymi, jak węgiel kamienny i sól. Nie posiada również fosforytów, złóż soli potasowych, ropy naftowej i wielu innych ważnych surowców. Pomimo tych naturalnych braków — wytwórczość chemiczna dostarcza na rynek bardzo pokaźny asortyment produktów, reprezentujących wszystkie prawie dziedziny przemysłu chemicznego, gdyż potrafiąco w Szwecji znaleźć surowce zastępcze i dostosować postęp produkcji chemicznej do istniejących w kraju zasobów i warunków.

Przemysł organiczny szwedzki oparty został (w braku smoły pogazowej) na: produktach przerobu drzewa, a więc celulozie, alkoholu i ługach siarczynowych; na acetylenie wytwarzanym z karbidu; na olejach otrzymywanych z łupków bitumicznych.

Przemysł nieorganiczny, korzystając z tańszej energii elektrycznej, rozwinął się głównie w kierunku produkcji elektrolitycznej i elektrotermicznej.

Jak wiadomo — najważniejszą gałęzią wytwórczości szwedzkiej jest przemysł celulozy i papieru, mający wielkie znaczenie eksportowe, a stosujący drewno, jako surowiec. Siarczynowa metoda fabrykacji celulozy, przerabiająca przeważnie drewno świerkowe, następczała dawniej pewne trudności przy wpuszczaniu ścieków do rzek i kanałów. Już oddawna, w wielu krajach przerabia się odpadowe płyny siarczynowe, zawierające pentany i pokrewne węglowodany, w celu ich częściowego unieszkodliwienia — na alkohol etylowy drogą fermentacji. Proces ten jest dość uciążliwy, a otrzymany alkohol z trudem konkuruje ze spirytusem z kartofli lub melasy. W Szwecji w czasie wojny zaczęto wykorzystywać całą ilość odpadowych ługów siarczynowych, osiągając poważną produkcję kilku-

dziesięciu milionów litrów alkoholu rocznie. Przy tym procesie otrzymuje się równoległe dość znaczną wydajność metanolu i alkoholów fuzlowych. Zarówno alkohol etylowy jak i inne alkohole stały się podstawą potężnego rozgałęzienia przemysłu organicznego, wytwarzającego przeszło 80 artykułów, głównie w kierunku aldehydu octowego, kwasu octowego, butanolu, glikolu, chlorohydryny, chlorału, chloroformu, preparatów D.D.T. i różnych pochodnych związków. Szczególnie ożywioną działalność w tej dziedzinie rozwija przedsiębiorstwo Moomch Domsjö A. B.

Równoległe produkowane są w kilku fabrykach nie tylko dawno znane estry celulozy, jak nitro-celuloza, aceto-celuloza, ksantogian celulozy, lecz również liczne etery, jak etylowy eter celulozy, lub mający doniosłe zastosowanie metylo-karboksyłowy eter celulozy, rozpuszczalny w wodzie. Przeważająca część alkoholu metylowego przerabiana jest na formalinę, stosowaną głównie do wyrobu mas plastycznych.

Wytwarzany przez kilka przedsiębiorstw karbid przerabiany jest częściowo na azotniak wapnia i pochodne artykuły. Acetylen przerabiany jest na aldehyd octowy i kwas octowy (bezwodnik kwasu octowego nie jest dotychczas wytwarzany w Szwecji), oraz w znacznych ilościach na chlorek winylu i inne związki winylowe, stosowane do wyrobu mas plastycznych nowoczesnymi metodami polimeryzacji. Produktem, który choćby częściowo zastąpi kauczuk naturalny, będzie neopren (który w Szwecji będzie się nazywał Svedoprene), a więc polimeryzowany chloropren $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$, otrzymywany z acetyleny poprzez winyloacetylen $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Odpowiednią próbną wytwórnią zmontowana została w Ljungaverk, na podstawie badań, prowadzonych przez słynnego chemika Svedberga.

Należy wyjaśnić, że szwedzkie metody produkcji acetyleny dissous (patenty inż.

Dalen'a: rozpuszczanie acetyleny w acetonie przy udziale specjalnej porowatej masy ceramicznej) są w użyciu we wszystkich krajach uprzemysłowionych, między innymi w Polsce.

Aby choć częściowo zdobyć własne paliwo płynne — Szwecja rozpoczęła w Kvarntrop na większą skalę eksploatację i destylację łupków bitumicznych, które — choć mniej wartościowe niż łupki estońskie — pozwalają produkować pewne ilości benzyny, nafty i olejów gazowych. Produkcja zastępuje 6—7% importowanych destylatów ropy naftowej. Technika otrzymywania olejów oparta jest na wzorach szkockich i estońskich. Stosuje się również elektrotermiczną metodę destylacji oleju bezpośrednio z łupków in situ. Ubocznie przy destylacji łupków otrzymuje się siarczan amonu i siarkę (ponad 22.000 t rocznie) a także sprężone gazy: propan i butan.

Znane fabryki broni i amunicji A. B. Bofors Nobelkrut, produkujące znaczne ilości materiałów wybuchowych, równoległe wytwarzają — z importowanych surowców — szereg typowych artykułów organicznych, jak nitrobenzen, anilina, chlorobenzen, chlorotolueny, sacharyna, aceto-anilid, dwufenyloamina, kwas salicylowy i acetylo-salicylowy.

Svenska Oljeslageria A. B. od roku 1943 produkuje poważne ilości bezwodnika kwasu ftalowego metodą utleniania naftalenu w fazie gazowej, przy czym jako produkt uboczny powstaje również kwas maleinowy. Obydwa kwasy są na wielką skalę używane do fabrykacji mas plastycznych, plastyfikatorów itd.

Parę przedsiębiorstw przeprowadza elektrolizę chlorku sodu oraz chlorku potasu. Chlor jest częściowo skraplany, częściowo stosowany do wytwarzania chlorków żelaza, chlorków i tlenochlorków siarki, kwasu solnego i wapna bielącego. Na_2CO_3 i K_2CO_3 oraz kwaśne węglany są otrzymywane przez działanie gazowym CO_2 na NaOH , względnie KOH .

Istnieje również poważna produkcja chloranów i nadechloranów sodu i potasu, rozległej gamy krzemianów, nadmanganianu potasu, związków miedzi i innych soli nieorganicznych. Trzeba wspomnieć o podjętej w Szwecji przemysłowej produkcji dwutlenku chloru ClO_2 i chlorynu NaClO_2 , które są z powodzeniem stosowane jako zupełnie nowoczesne środki bielenia celulozy.

Należący do Stockholm Superphosphate Fabriks A. B. zakład Ljungaverk wytwarza amoniak syntetyczny, stosując azot otrzymany ze skroplonego powietrza i wodór — z elektrolizy wody. Część amoniaku jest utleniana do kwasu azotowego. Pochodnymi produktami są siarczan amonu i różne saletrzany.

Wielki koncern metalurgiczny i ceramiczny Höganäs-Billeholms A. B. posiada jedyne eksploatowane w Szwecji złoża węgla kamiennego. Węgiel jest lichey, bo daje ponad 40% popiołu, a przytym zalega w dość cienkich warstwach. Wydobycie opłaca się tylko dzięki jednoczesnej eksploatacji cennych pokładów różnych glinek. Węgiel ten jest stosowany jako paliwo generatorowe w fabrykach ceramicznych, a ze smoły generatorowej otrzymywany jest szereg produktów, jak parafina, oleje impregnacyjne itd.

Przemysł chemiczny — w ścisłym znaczeniu — zatrudnia w Szwecji ok. 40.000 pracowników. Uderza swą nowoczesnością i postępowością. Powodzenie swe w znacznej części zawdzięcza szeroko rozbudowanym laboratoriom fabrycznym i ścisłej współpracy z licznymi wspaniałymi wyposażonymi instytutami badawczymi.

Na wzmiankę zasługuje stworzona przez 12 największych przedsiębiorstw chemicznych organizacja, dostarczająca swoim członkom wszechstronnych informacji w zakresie naukowym, technicznym i handlowym. Organizacja utrzymuje bliskie kontakty nie tylko z krajowymi lecz i zagranicznymi instytucjami przemysłowymi i naukowymi, doradza i informuje przy planowaniu i budowie fabryk, przy zdobywaniu patentów i licencji, przy badaniu obcych rynków zbytu itp.

PRZEGLĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

AUSTRIA

Przemysł chemiczny w Austrii

(„Oesterreichische Chemiker Zeitung“ I/II.1947 r.).

Przemysł Chemiczny osiągnął w czasie wojny niesłychany rozwój. Wartość światowej produkcji przemysłu chemicznego wynosiła w r. 1938 1/8 — 1/3 ogólnej, obecnie do szła do 1/4 — 1/2.

Znaczenie produkcji chemicznej dla każdego państwa bardziej uprzemysłowionego, jak np. Austria, jest ogromne.

W połowie XIX powstał w Austrii ciężki przemysł chemiczny, około 1900 r. rozwinął się nad górskimi rzekami przemysł elektrochemiczny.

Przemysł chemiczny, który Republika Austriacka odziedziczyła w 1918 r. był bardzo skromny — duża fabryka sody metodą Solvay'a w Ebensee, nawozy sztuczne w Atzgersdorf i Treibach, sztuczny jedwab w St. Pölten, przemysł elektrochemiczny. Po dziesięciu latach ciężki przemysł chemiczny (produkcja kwasu siarkowego, superfosfatów itd.) wystarczał już na potrzeby wewnętrznego rynku. W 1937 roku eksport (sody, sztucznego jedwabiu, farb i lakierów), osiągnął wartość 35 milionów szylingów. Import był w tym czasie dwa razy większy.

Austria posiada surowce i źródła energii, ale nie wykazuje dużego udziału w produkcji światowej (prócz drzewa i energii elektrycznej). Dość dobrze przedstawia się sprawa ropy naftowej, kamienia wapiennego, magnezytu i soli. Z brakujących surowców węgiel kamienny może być częściowo zastąpiony przez węgiel brunatny i ropę naftową, piryty przez gips lub anhydryt, którego dużymi pokładami Austria dysponuje. Minerale te, ogrzane z węglem i marglem w piecu obrotowym, dają kwas siarkowy i klinkier, nadający się do wyrobu cementu. Pozostałe surowce Austria musi sprowadzać.

Siła wodna jest wykorzystana w Austrii w 1/5 części. Roczne wahania siły wodnej strumieni alpejskich są bardzo duże i dadzą się tylko częściowo skompensować przez magazynowanie energii.

Inne państwa wytwarzają ze względów klimatycznych i geomorfologicznych tańszy prąd niż Austria (np. Norwegia). Austriackie fabryki mogą jednak śmiało konkurować z niemieckimi — opalanymi węglem.

Analogicznie przedstawia się zagadnienie drzewa: kraje, jak Finlandia czy Szwecja o niezliczonych drogach wodnych, mają lepsze warunki transportu, niż górzyste okolice Alp.

Warzonka z Salzkammergut jest droższa, niż sól kopalna i nie wytrzymywała konkurencji z solą środkowo-niemiecką. Kamienia wapiennego jest w Austrii dużo i we wszelkich gatunkach, ale węgiel niezbędny do wypalania musi być sprowadzany z zagranicy. Pokrycie zapotrzebowania krajowego we własnym zakresie oraz eksport są więc mocno utrudnione.

W 1937 r. Austria sprowadzała: nawozy sztuczne, glinę, barwniki, wyroby farmaceutyczne, olejki eteryczne, jedwab i wełnę sztuczną, tworzywa sztuczne, farby olejne i lakiery, garbniki naturalne i syntetyczne, wyroby fotograficzne.

W ostatnich latach powstała w Linzu wielka fabryka związków azotowych o zdolności produkcyjnej 60.000 ton czystego azotu rocznie. Przerabia ona gaz koksowniczy pobliskich hut na sztuczne nawozy (wapnamon). Może ona z łatwością pokryć zapotrzebowanie krajowe, przy czym 1/3 produkcji przeznaczona jest ona na eksport.

W Ranshofen koło Braunau powstała huta aluminium o zdolności produkcyjnej 60 tysięcy ton glinu rocznie. Surowiec (glinkę) do 1945 r. przywożono z Bawarii. Obecnie produkcja znajduje tylko częściowo zbytnie w kraju, eksport zaś utrudnia znaczny spadek cen glinu na rynkach światowych.

Podobnie wygląda zagadnienie magnezu. Budowa wielkiej fabryki w Tulln nad Dunajem, rozpoczęta podczas wojny, została wstrzymana w 1944 r. Podjęcie produkcji nie opłaca się, mimo posiadania przez Austrię surowca (złoże magnezytu) oraz energii elektrycznej w dostatecznej ilości, gdyż produkcja światowa, rozbudowana podczas wojny, przewyższa obecnie zapotrzebowanie.

Produkcja węglpochodnych (barwniki, wyroby farmaceutyczne, olejki eteryczne) nie jest w Austrii rozwinięta wskutek braku surowca. — Gazownia Wiedeńska oraz koksownia huty Linz, wytwarzają łącznie ca. 500 ton fenolu rocznie.

Połączone wysiłki wysoko postawionej wiedzy medycznej i chemii mogły by dać Austrii szereg nowych i zastępczych preparatów o dużych możliwościach eksportowych.

W 1939 r. powstała w Lanzing duża fabryka sztucznej wełny. Obecnie musi ta produkcja walczyć z dużymi trudnościami transportowymi. Nowa fabryka kwasu siarkowego w Moosbierbaum koło Tulln, obsługująca Lanzing, jest zdemontowana, wobec trudności w sprowadzaniu surowca ze Słowacji i wysokich kosztów własnych, które obniżały rentowność produkcji. Sprzedaż sztucznej wełny jest utrudniona, wobec światowych zapasów wełny owczej i bawełny.

Austria mogła by produkować masy plastyczne, szczególnie poliwinylowe i formaldehydo-mocznikowe. Produkcja farb olejnych i lakierów mogłaby się rozwinąć przy zastosowaniu rozpuszczalników i zmiękczaczy węglowodorowych z ropy naftowej oraz smoły syntetycznej. Produkcję farb mineralnych i ewentualny eksport umożliwiają krajowe rudy Pb, Zn i Ba. Importowane zagraniczne garbniki

można by częściowo zastąpić garbnikami syntetycznymi. Podczas wojny rozwinęła się produkcja namiastki garbników chromowych z krajowych surowców. Produkcja wyrobów fotograficznych może się rozwinąć wobec zniknięcia niemieckiej konkurencji. Po rozbudowie produkcji karbidu, możliwą była by przeróbka acetyleny na wielką skalę (rozpuszczalniki — trójchlo-roetan, kwas octowy, aceton, chlorowco-węglowodory).

W Zistersdorf pod Wiedniem wydobywają ropę naftową w ilości półtora miliona ton rocznie (podczas wojny). Zawiera ona około 10% benzyny. Krakowanie umożliwia osiągnięcie dużej wydajności benzyn, rozpuszczalników i tym podobnych produktów alifatycznych.

Austriacki przemysł chemiczny ma więc przed sobą duże możliwości. Warunki konkurencji zagranicznej, na które należy zwrócić baczną uwagę, nie są znane, bo nie wiadomo, czy i w jakim stopniu wkroczy na rynek przemysł niemiecki.

Do rozwoju przemysłu chemicznego niezbędnym jest także produkowanie w kraju aparatury i elektrod. Trudności te opłacać można przez przyciągnięcie do kraju zdolnych fachowców, których można znaleźć zagranicą.

Najlepszą bronią do uzdrowienia gospodarki austriackiej będzie wytwarzanie produktów, których inni nie umieją lub nie mogą fabrykować. Austria szczyty się wieloma znanymi uczonymi - wynalazcami (Auer itp.). Metody pracy dzisiejszego chemika nie ograniczają się do doświadczeń w próbówce: wysokie i niskie temperatury i ciśnienia, promieniowanie różnych rodzajów i intensywności, prąd o zmiennym napięciu i mocy, odpowiednie aparaty pomiarowe — wszystko to jest niezbędne dla stworzenia nowych dróg wytwórczości chemicznej. Opieka państwa i przemysłu musi więc odpowiednio zaopatrzyć laboratoria badawcze i dać wykwalifikowanym chemikom możliwości pracy doświadczałnej, aby przyspieszyć rozwój austriackiego przemysłu chemicznego, a tym samym ogólnie państwowej produkcji.

FRANCJA

CZERWONY SZLAM („Peintures, Pigments, Vernis“ I. 47).

Przy fabrykacji glinu z bauksytu na drodze suchej powstaje osad odpadkowy, zawierający uwodnione tlenki żelaza o barwie żółtawej. Można je zastosować, jako doskonały filtr oczyszczający dla gazu świetlnego.

Francja produkuje glin na drodze mokrej, metodą Bayera. Jako produkt odpadkowy powstaje przy tym czerwony szlam, zawierający bezwodne tlenki żelaza o czystej barwie czerwonej. Leżą one we Francji w hałdach dookoła każdej fabryki glinu. Tak być nie powinno, bo ten czerwony osad, to doskonały surowiec dla przemysłu farb. Zawiera on 50 — 60% Fe_2O_3 , krzemiany Na i Al, tlenek tytanu i wodę. Zawartość wody jest b. wysoka, wynosi w okresie deszczowym 15 — 30%. Po wysuszeniu, zmieleniu i sproszkowaniu, można jednak uzyskać z tego osadu pigment o dużej zdolności krycia, którego odcień można zmieniać przez kalcynację. Wysoka wartość sodu (alkaliczność) obniża wartość surowca, bo może spowodować zmydlenie olejów przy posługiwaniu się pigmentem do wyrobu farb olejnych. Można usunąć tę nadmierną

alkaliczność przy pomocy kwasu siarkowego; po zakwaszeniu, produkt należy wyprażyć, co podwyższa ogromnie jego cenę.

Francja dysponuje obecnie ogromnymi hałdami tego szlamu odpadkowego (setki tysięcy ton). Może on służyć jako surowiec (w stanie surowym, albo po odpowiednim traktowaniu) nawet do wyrobu farb wysokogatunkowych.

Trzydzieści lat temu, w/g patentu Taisset, stosowano w przemyśle farb i lakierów odpadki przy fabrykacji $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Te odpadki miały następujący skład (średnio):

Glin —	40%
Krzem —	27%
Tlenek żelaza —	10%
Tlenek tytanu —	18%
Siarczan glinu —	5%

Zmieszane z olejem lnianym, tworzyły one doskonałą farbę dla żagli statków rybackich. Przyczyną dobrych osiągnięć przy zastosowaniu tej farby był prawdopodobnie pewien rodzaj zawartej w odpadkach drobnokoloidalnej glinki.

Z. R.

W. BRYTANIA

A. H. Stuart. Grafit ułatwia elektrolityczne osadzanie metali na plastikach.

Plastics (Plastyki) Londyn. XI.No 117.

Luty 1947 r.

Szereg prób ze sproszkowanymi metalami wykazał, że powierzchnie metalowe, utworzone przy pokrywaniu nimi plastików są bardzo słabymi przewodnikami elektrycznymi, co jest spowodowane niedostatecznym kontaktem cząstek powierzchni. Wskazane jest uprzednie utworzenie pokrycia grafitem, lub innym materiałem przewodzącym przed nałożeniem ostatecznej warstwy metalu. Należy dążyć do uży-

wania jaknajmniejszej ilości środka wiążącego, który zwykle jest złym przewodnikiem. Im mniejsze są cząstki grafitu, tym cieńszą błonę można uzyskać, a więc tym samym zmniejszyć ilość środka wiążącego. Zdawałoby się, że przez stosowanie dużych cząstek dałoby się zmniejszyć przerwy między nimi do minimum, lecz duże cząstki źle tworzą błonę. W odróżnieniu od sproszkowanych metali nawierzchnia grafitu nie ulega oksydacji, a rezultatem krystalicznej budowy jest większa jednorodność cząstek. W poszukiwaniu optymalnego rozmiaru cząstek wykonano wiele doświadczeń z grafitami naturalnymi i sztucznymi, w postaci proszków lub zawiesin.

Najlepiej tworzy błony koloidalna zawiesina grafitu w wodzie, lecz jeżeli chodzi o przewodnictwo, lepsze wyniki osiąga się z grafitem o nieco większych cząsteczkach w postaci półkoloidalnej zawiesiny w wodzie. W pewnych przypadkach w elektrolicie metal ma tendencję osadzania się pod grafitem i w ten sposób odpycha go od powierzchni. Dobrym środkiem zaradczym jest dodanie do zawiesiny grafitu około 3% emulsji krezoloformaldehydowej. Zśród metali do takiego pierwszego pokrycia najodpowiedniejsza jest miedź.

Gdy mamy do czynienia ze szkłem, porcelaną i pewnymi plastikami, procedura jest prosta: grafit nakłada się miękko pędzlem lub przez szprycowanie. Po wysuszeniu ogrzewa się w ciągu paru minut w temperaturze około 130°. Nadaje to warstwie grafitu wodoszczelność i polepsza przewodnictwo elektryczne. Wówczas przedmiot jest gotów do kąpieli. Dobre wyniki daje następująca kąpiel: 672 g krystalicznego siarczaniu miedzi. 112 g czystego kwasu siarkowego (ciężar właściwy 1,82), 2 gr fenolu, 4000 g wody destylowanej. Fenol najlepiej wprowadzić pod postacią kwasu fenolosulfonowego, rozpuszczając go w kwasie siarkowym, podgrzewając i chłodząc wreszcie przed dodaniem do kąpieli. Kąpiel pracuje na zimno, najlepiej w 15° C. Początkowo niską gęstość prądu (0,2 amp. na metr²) można podnieść, gdy już cała powierzchnia zostanie pokryta miedzią. Po-

leca się czynić to stopniowo, dlatego trzeba mieć opornicę w obwodzie.

Pewne substancje (naprzykład octan celulozy) nie dają się nawilżać wodą. Wiele zwilżających odczynników zawodzi. Zadałające rezultaty otrzymuje się, rozsmarowując jaknajcieńszą kilka kropli zawiesiny grafitu po powierzchni. Po wysuszeniu stosuje się zwykłą metodę bez trudności. Wielu plastików nie można ogrzewać do 130°. Wtedy należy bardzo starannie wysuszyć warstwę grafitu (48 godzin w temperaturze pokojowej). Powierzchnie porowate mogą wchłaniać zbyt wiele grafitu. Przeciwdziała się temu, pokrywając powierzchnię warstwą żelatyny (2% roztwór żelatyny z dodatkiem 0,5% dwuchloromianu potasu). Pewne trudności następują materiały włókniste, gdy część nawilżona rozszerza się. Jedynym rozwiązaniem jest impregnowanie materiału wodoodporną żywicą.

Plastyczne „skóry“. Są to nowe typy materiałów w postaci arkuszy, nadające się do wyrobu torebek itp., które wyrabia się z fenoloformaldehydowych żywic i związków poliwinylowych. Nadaje się im wygląd podobny do skóry, lecz przewyższają one skórę przede wszystkim wytrzymałością, odpornością na pleśń, jednorodnością itp. Wyrabia skóry plastyczne Etablissement „Coria“ w Paryżu.

J. C.

U. S. A.

Uwodornienie dwunitryli w ciekłej metyloaminie

(Hydrogenation of Dinitriles in Liquid Methylamine B.S. Biggs and W.S. Bishop) „Industrial and Engineering Chemistry“, Vol. 38, No 10, Oct. 1946 — 1084).

Poliamidy uzyskują coraz większe znaczenie w przemyśle mas plastycznych.

Przy pracach nad poliamidami stwierdzono, że obecność przy azocie grup alki-

lowych (najlepiej metylowych) wywiera dodatni wpływ na własności plastyczne produktu. Należało więc spreparować N-metylowane i NN'-dwumetylowane hexametylenodwuaminy i dekametylenodwuaminy. NN'-dwumetylowane dwuaminy uzyskano przez reakcję odpowiednich dwubromków z nadmiarem metyloaminy. Jednak proces ten był zbyt kosztowny z powo-

du trudności sporządzenia dwubromków o długim łańcuchu. Inne ogólne metody odpadły z tych lub innych przyczyn. Należało spróbować uwodornienia dwunitryli w obecności metyloaminy. Metoda ta była stosowana przez Kindlera do otrzymywania mononitryli. Ostatnio stosował ją Whitmore do preparowania amin drugorzędowych.

Mechanizm reakcji katalitycznego uwodornienia grupy cjanowej do aminy polega na pośrednim tworzeniu się iminy, która reaguje z drugą cząsteczką wodoru i przemienia się w aminę.

Imina jednak, z powodu swojej wielkiej aktywności, łączy się z obecnymi już aminami pierwszorzędowymi, tworząc kompleks, który traci amoniak przy dalszej redukcji, przyczym powstaje drugorzędowa amina.

Ta uboczna reakcja stanowiła kiedyś poważny problem przy uwodornianiu nitryli do amin pierwszorzędowych, zmniejszając wydajność do 50%. Pokonano te trudności, prowadząc reakcję z dużym nadmiarem amoniaku. Imina atakowała amoniak, a nie pierwszorzędową aminę. W ten sposób uzyskano 80—90% wydajności dla n-heptyloaminy, heksametylenodwuaminy i dekametylenodwuaminy.

Stosując zamiast nadmiaru amoniaku — nadmiar metyloaminy, spodziewano się,

że imina przereaguje z pierwszorzędową aminą dając pożądaną dwuaminę metylowaną. Proces taki rzeczywiście przebiega.

Wydajność drugorzędowych amin w zwykłych temperaturach nie przekracza 60% wszystkich aminougrupowań.

Mieszanie dwuamin o różnych procentach metylacji osiągnięto przez zastosowanie mieszaniny metyloaminy i amoniaku.

Stosunek moli metyloaminy do moli dwunitryli określa procent metylacji i wydajności dwuamin.

Produkt otrzymany składa się ze wszystkich trzech teoretycznie możliwych związków.

Ponieważ ich punkty wrzenia mało się różnią, nie rozdziela się ich przez destylację. Dwupierwszorzędowe dekametylenodwuaminy łatwo rozdzielić od pozostałych dekametylenodwuamin, wykorzystując nierozpuszczalność w alkoholu etylowym ich soli kwasu sebacynowego. Rozpuszczalność pozostałych dwóch związków jest bardziej zbliżona. Można je rozdzielić przez kilkakrotną krystalizację ich soli. Rozdzielanie związków nie jest konieczne dla oznaczenia składu mieszaniny. Skład mieszaniny daje się określić zmodyfikowaną metodą oznaczania azotu amin Van Slyke'a.

J. C.

Z. S. R. R.

Laboratorium fabryczne

(Zawodska Laboratorija). Tom XII, czerwiec 1946.

J. A. Czernichow i W. G. Goriuszyna. Stan obecny chemii analitycznej wolframu.

Oddzielenie wolframu od innych pierwiastków i wagowe metody oznaczenia. Metody przy użyciu organicznych odczynników (cynchonina, tanina i antypiryna), metoda kwaśnej hydrolizy, metoda Berzeliusa, metody wytrącania wolframianów rtęci, ołowiu, kadmu lub baru. Wolometryczne metody oznaczania wolframu, wykorzystujące reakcje wytrącania, używane w metodach wagowych. Acydymetryczne metody miareczkowania kwasu wolframowego, wydzielonego na drodze kwaśnej hydrolizy, oksydymetryczne metody, oparte na wykorzystaniu zmiany wartościowości wolframu (redukcja i oksydymetryczne miareczkowanie), kolorymetryczne metody (rodanek potasu i chlorek ołowiu w alkalicznym środowisku).

Analizy wolframowych koncentratów, rud wolframowych i ferrowolframu.

I. W. Tananajew i I. B. Mizeckaja. Fizykochemiczna analiza układów, mających znaczenie w chemii analitycznej.

Oznaczenie ołowiu jako $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$. Sól ta jest mniej rozpuszczalna, aniżeli siarczany ołowiu.

A. M. Dymow i O. A. Wołodina. Fotokolorymetryczna metoda, zastosowana do analizy stopów żelaza.

Fotokolorymetryczne oznaczenie niklu w stali.

W. M. Tarajan. Potencjometryczne oznaczenie berylu.

Analogicznie do metody Treadwella i Bernasconi dla glinu i magnezu — potencjometryczne miarecz-

kowanie fluorkiem sodu przy utworzeniu związku Na_2BeF_4 .

B. J. Barkow. Szybkie metody oznaczenia miedzi w ferrotalanie.

Oznaczenie miedzi metodą elektrolityczną i fotokolorymetryczną.

M. T. Kozłowski, A. Mejerson i N. M. Szychanowa. Kropelkowa metoda wykrywania kadmu. Wykorzystanie reakcji Marmé na alkaloidy — $\text{K}_2(\text{CdJ}_4)$. Jako odczynnik stosowano nasycony roztwór chininy w kwasie solnym, zmieszany z 20% roztworem jodku potasu.

M. J. Nejmark. Oznaczenie zawartości zasad pirydynowych w produktach, zawierających amoniak lub sole amonowe.

Jest to modyfikacja ogólnie używanej metody rozkładu amoniaku bromem i oddestylowania uwolnionych od amoniaku zasad pirydynowych.

Autor osiąga całkowite oddestylowanie zasad pirydynowych, stosując jako substancję buforową NaH_2PO_4 o pH 4,4 — 4,6 przy 18°.

W. G. Gurewicz, L. E. Karlson i K. K. Sigalowskaja. Oznaczenie małych ilości nitrogliceryny w powietrzu wobec tlenków azotu.

Powietrze niektórych pomieszczeń fabrycznych zawiera nitroglicerynę, szkodliwą dla człowieka już w ilości kilku mg/litr.

Zwykłe metody oznaczenia nitrogliceryny, oparte na hydrolizie i oznaczeniu jonów azotawych lub azotowych nie są możliwe do przeprowadzenia wobec tlenków azotu. Tutaj absorbują nitroglicerynę z badanego powietrza alkoholem etylowym. Wówczas tlenki azotu przemieniają się w azotan i azotyn etylu, które się odpędza. Następnie nitroglicerynę hydrolizują i oznaczają azotyny kolorymetrycznym odczynnikiem Griessa.

I. L. Lipławsk. Szybka metoda oznaczenia wilgoci węgla przy pomocy prądu wysokiej częstotliwości.

Ogrzewanie substancji w polu elektrycznym powoduje polaryzację cząsteczek, zmiany pola powodują wahanie molekuł, a więc ogrzewanie ciała. W polu o wysokiej częstotliwości ogrzewanie zachodzi bardzo szybko. Wewnątrz masa ogrzewa się szybciej niż na powierzchni, która oddaje ciepło otoczeniu, wobec czego gradient temperatury zostaje skierowany ku powierzchni, co znacznie przyspiesza przesunięcie wilgoci do powierzchni, a więc i wysuszenie ciała. Jest to więc zmodyfikowany stary sposób oznaczenia wilgoci przez suszenie w suszarce.

N. M. Gegeczkori, T. B. Jedneral i S. L. Mandelstam. O wpływie innych pierwiastków w analizie spektralnej stali.

N. S. Święcicki, M. F. Fiedorow i L. S. Chudominskaja. Oznaczenie niklu w stali przy pomocy styloskopu.

A. W. Łucenko i N. N. Sorokina. Hościowe oznaczenie boru w stali przy pomocy analizy spektralnej.

K. P. Biełow i G. M. Strachowski. Urządzenie do szybkiego odczytywania krzywych magnesowania.

L. E. Pewzner. O związku między zmianami statycznej i uderzeniowej lepkości a fizykochemicznymi procesami w metalach.

Większość cech mechanicznych stanowi skomplikowane funkcje kilku własności prostych i zależy od metody badań. Nie można więc ani ze statycznej, ani uderzeniowej lepkości wnioskować o procesach fizykochemicznych, zachodzących w metalach.

W. S. Rzeźnikow i J. B. Frydman. Właściwości mechaniczne i wykresy stanów mechanicznych stopów antyfrakcyjnych.

J. J. Kołoczyński, I. G. Korowiański i W. A. Orłow. Mierzenie odkształceń przy pomocy oporników.

M. S. Sewerin. Stany naprężenia w próbkach pierścieniowych do badań metali na płynność.

M. O. Korszun i N. J. Hedman. Aparatura do mikrooznaczenia azotu pg Dumasa.

S. A. Chrzanowski. Aparatura do analizy spektralnej produkcji fabryki im. OGPU.

J. M. Kostrykin i K. A. Jankowski. Oznaczenie siarczanów w naturalnych, kotłowych i zasilających wodach przy pomocy węgla sulfonowanego. Proces polega na filtrowaniu wody poprzez materiał, zdolny wymieniać swoje kationy na kationy rozpuszczonych w wodzie soli. Takim materiałem jest węgiel kamienny lub brunatny, potraktowany oleum, a następnie stężonym (5 — 10%) elektrolitem, zawierającym pożądaną kation. Dla wprowadzenia jonu wodorowego stosują 1 — 5% roztwór kwasu siarkowego lub solnego.

N. D. Iwanowa i S. I. Małow. Potencjometryczna metoda oznaczenia kobaltu w stalach, metalicznym niklu, stopach kobaltowo-niklowych i minerale-pobiedycie.

J. J. Szmulewicz. Przyspieszone oznaczenie manganu w rudach manganowych przy pomocy nadsiarczanu.

B. J. Barkow. Przyspieszona metoda analizy szlaku wanadowej.

Oznaczenie pięciotlenku wanadu, pięciotlenku fosforu i Cr_2O_3 .

F. A. Ferianczycz. Uproszczony sposób kropelkowego oznaczenia wolframu w rudach.

Kropelkowa reakcja z rodankiem i trójchlorkiem tytanu wobec chromu i wanadu.

F. I. Zusser. Oznaczenie małych ilości arseniku w kwasie ortofosforowym.

M. A. Popow. Błąd wysypywania osadu z tygli.

O ile osad waży na tej tarze, w której go suszono lub prażono, błąd wynikający z rozpylania się osadu podczas przesypywania wynosi około 1,3%.

D. S. Cyklis. Pipeta do analizy gazów na zawartość etylu.

N. K. Rudniewskij. O wpływie opalania przy analizie spektralnej stopów glinowych w łuku prądu zmiennego.

Wpływ ten polega na zmianie intensywności linii spektralnych.

Ł. S. Łomonosowa. Sortowanie pewnych stopów niklu przy pomocy styloskopu.

STATYSTYKA

PRZEMYSŁ CHEMICZNY w lutym 1947

Trwająca nadal w miesiącu lutym fala ciężkich mrozów i zawiei śnieżnych, w dalszym ciągu pogłębia trudności, w jakich znalazł się przemysł chemiczny, bądź to bezpośrednio (zamarzanie i pęknięcie rur itp.) bądź to pośrednio — utrudniając a nawet wręcz unieemożliwiając transport zarówno kolejowy jak i samochodowy.

Za wyjątkowy sukces należy, w tych warunkach, uważać wypełnienie w 100% planu przez Dolnośląskie Gazociągi Dalekościężne, które zdołały przez cały czas zaopatrywać miasta Śląskie w dostateczny dopływ gazu. Niezaprzeczalnym sukcesem jest również przekroczenie planu przez Zjednoczenie Materiałów Wybuchowych, które, przy stale odczuwanym braku surowców, w 100% pokryło zapotrzebowanie przemysłu węglowego na materiały wybuchowe i środki zapalacze. Inne Zjednoczenia również w znacznej mierze plan swój wykonały.

W miesiącu sprawozdawczym, mimo ciężkich warunków, zaznaczyła się dalsza rozbudowa przemysłu chemicznego. Uruchomiono szereg nowych działów produkcji bądź też poczyniono różne inwestycje. A mianowicie: Koksownia i Zakłady Chemiczne „Knurów“ uruchomiły instalację do wytwarzania dwuwęglanu sodu, f-ka sadzy „Gazosadza“ uruchomiła dalszy aparat do wytwarzania sadzy aktywnej, f-ka elektrod „Plania“ rozpoczęła produkcję elektrod o wymiarach 400 x 2.000 mm na zamówienie Jugosławii. W Hucie „Marta“ w Olawie uruchomiono beczkarnię, która będzie miała za zadanie pokrycie potrzeb zarówno tej wytwórni jak i innych w Zjednoczeniu. F-ka „Vogt“ w Wapienicy zastosowała nowy system wypalania tarcz karborundowych do Vidii, zwiększając tym znacznie ich wydajność.

Z trudności z jakimi walczy przemysł chemiczny, na plan pierwszy w omawianym okresie wysuwa się przede wszystkim sprawa prądu i wody. Warunki atmosferyczne, tak w jednym jak i w drugim wypadku, stwarzają szereg nieprzewidzianych trudności, niejednokrotnie niemożli-

wych do natychmiastowego usunięcia, a co za tym idzie, wywołujących dłuższe lub krótsze przestoje w fabrykach.

Poza tymi trudnościami natury technicznej istnieją nadal trudności surowcowe. Brak jest: kwasu siarkowego, ługu sodowego, chlorobenzenu, ołowiu, wypałków poarsenowych, pigmentów do produkcji farb, wyrobów z azbestu, elektrod platynowych oraz takich surowców pochodzenia zagranicznego jak: gliceryna, glikol, trójnitrorezorcyna, bawełna kolodyjna, saletra potasowa, azotek sodu itp. Brak jest również wyrobów pomocniczych takich jak: wentyli do produkcji dętek, knotów do wyrobu świec, butli do gazu, zaworów itp.

W wyjątkowo kłopotliwej sytuacji surowcowej znajduje się obecnie Zjednoczenie Przemysłu Przetwórczo-Tłuszczowego. Możliwości zaopatrzenia w tłuszcze techniczne krajowej produkcji są i będą jeszcze przez czas dłuższy minimalne, a na import liczyć można tylko w niewielkim zakresie wobec chronicznego braku tych surowców na rynkach światowych. Oczekiwana ilość kilkuset ton kwasu tłuszczowego porafinacyjnego, z przerobu surowego oleju kokosowego, który miał nadejść na początku lutego do Gdyni, z powodu zamarznięcia portu spodziewana być może dopiero w końcu kwietnia b. r. Zjednoczenie czyniło starania o 150 do 180 t. łożu bawolego z przerobu zepsutego mięsa brazylijskiego, jednakże Ministerstwo Apropizacji zatrzymało tłuszcz ten do swojej dyspozycji i przypuszczalnie zakłady przemysłu przetwórczo-tłuszczowego otrzymają z tej partii tłuszczu tylko drobną część.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY w marcu 1947

Po ciężkim okresie zimowym, zaznacza się okres sprawozdawczy wyraźną poprawą w produkcji wszystkich nieomal gałęzi przemysłu chemicznego. Poza ilościowym wzrostem produkcji sukcesem niewątpliwie największym jest opracowanie i uruchomienie przez Przemysł Materiałów Wybuchowych, produkcji nowych materiałów „Metanit powietrzny A“, został już z dniem 1 kwietnia wypuszczony na rynek. Na

ukończeniu jest sprawa uruchomienia produkcji drugiego nowego materiału „Carbonitu B“, nad którym badania są już przeprowadzone, a sprawa dopuszczenia go do użytkowania przez władze górnicze jest w toku. W ten sposób usunięta została w wysokim stopniu wieczna troska o zdobycie gliceryny, niezbędnej dotychczas do wyrobu materiałów wybuchowych. Nowo wynalezione materiały wybuchowe zaspokoją w 87% zapotrzebowanie górnictwa.

Jako drugi sukces Przemysłu Materiałów Wybuchowych wymienić należy uruchomienie w wytwórni Krupski Młyn produkcji nitro-związków, których pierwsza produkcja w miesiącu sprawozdawczym wyniosła 37 ton. Produkcja ta podwyższona zostanie po uruchomieniu nowego nitratora do 75 ton miesięcznie. Przy dotychczasowym asortymencie materiałów wybuchowych produkcja ta była by wystarczająca, jednak wobec przejścia na materiały beznitroglicerynowe, które do swej produkcji wymagają o 1/3 więcej nitrozwiązków, będzie musiała być uruchomiona w najbliższym czasie produkcja nitrozwiązków w Łęgowie. Odpowiednie prace są już w toku.

W pozostałych Zjednoczeniach Przemysłu Chemicznego obserwujemy dalszą rozbudowę. W fabryce „Boruta“ rozpoczęto produkcję naftolu AS (8 ton miesięcznie) oraz Variaminu (6 ton miesięcznie). Odbudowa koksowni i fabryki siarczanu amonu w zakładach w Zaborze (dawniej „Skalley“) postępuje normalnie. Rozpoczęto remont fabryki kwasu siarkowego w Gliwicach oraz wznowiono prace przy odbudowie fabryki Dr. May pod Poznaniem. W Chorzowie osiągnięto szczytową produkcję azotu w wysokości 4 tys. ton. Również rekord produkcyjny zanotowano dla bieli cynkowej 600 ton.

W zakresie ultramaryny osiągnięto w fabryce Pruszkowskiej górną granicę wydajności aparatury. Fabryka Kaliska wykańcza urządzenia do pławienia i mielenia, wytwarzając narazie półprodukt — wypaloną ultramarynę surową.

Z innych osiągnięć zanotować należy zawarcie przez Dolno-Śląskie Gazociągi

Dalekosiężnej korzystnej umowy o dostawę gazu do niemieckiej części miasta Zgorzelic (radziecka strefa okupacyjna).

Trudności z jakimi walczy przemysł chemiczny, jakkolwiek zmniejszone wraz z poprawą warunków atmosferycznych są jednak w dalszym ciągu duże. Do ogólnych bolączek wszystkich Zjednoczeń należą: zły gatunek węgla, przerwy w dostawie prądu, trudności transportowe, częste przestoje z powodu psucia się zużytej aparatury oraz trudności importowe. Poszczególne Zjednoczenia odczuwają nadal braki surowca. Przemysł Nieorganiczny skarży się na brak azbestu chemicznego, tkaniny do elektrolizy soli, elektrod platynowych, koksu z paku i pyłu miedzianego do produkcji szczotek do maszyn elektrycznych.

Przemysł Materiałów Wybuchowych, jakkolwiek usunął groźbę zatrzymania produkcji przez wprowadzenie nowych materiałów wybuchowych, odczuwa nadal brak gliceryny, taśmy mosiężnej, elementów zapalnikowych, celonu, bawełny kolodziejnej itp.

W Przemysle Organiczno - Farmaceutycznym brak dostatecznej ilości kwasu solnego spowodował zmniejszenie produkcji barwników azotowych, chromowych i alfa-naftyłaminu.

Zjednoczenie Przemysłu Przetwórczo-Tłuszczowego cierpi w dalszym ciągu na chroniczny brak surowca tłuszczowego, co w wysokim stopniu hamuje możliwości rozwojowe tego przemysłu.

Zjednoczenie Farb i Lakierów w dalszym ciągu odczuwa brak wielu podstawowych surowców, a przede wszystkim oleju llnego i tungowego oraz żywie naturalnych i syntetycznych. Utrzymanie wysokości produkcji bieli cynkowej, która w marcu osiągnęła rekordową cyfrę 600 ton, a która w 80% jest przeznaczona na eksport, zostało obecnie zagrożone przez znaczne zmniejszenie przydziałów cynku (50—60% zapotrzebowania), a to na skutek wzmoczonego eksportowania cynku zagranicę, co nie jest gospodarczo uzasadnione, gdyż za biel cynkową można osiągnąć przy eksporcie niemal dwukrotnie wyższą ilość dewiz, niż przy eksporcie cynku.