

Prof. WACŁAW IWANOWSKI i Inż. PAWEŁ WOJCIESZAK¹⁾
Zakład Tech. Fermentacji, Warszawa, Politechnika.

Dwuchloronitrofenole jako antyseptyki do nasycania drewna

Zastosowanie trójchlorofenoli do ochrony drewna przed zniszczeniem od grzybów zostało zbadane i opracowane w Zakł. Techn. Fermentacji i Prod. Spożyw. Politechniki Warsz., zaś wyniki podane były w Przemyśle Chemicznym²⁾.

Preparaty wielochlorofenolowe w zastosowaniu do nasycania drewna uzyskały patenty w Polsce i wielu innych państwach (Niemcy, Anglia, Francja, Włochy, Belgia, U. S. A., Kanada) i są wyrabiane przez Związek Koksowni w Katowicach pod handlową nazwą Lalit.

Sole trójchlorofenoli wykazują szereg cennych własności w zastosowaniu do nasycania drewna. Są one bardzo silnymi antyseptykami, nielotne, trudno wymywalne z drewna, nie niszczą żelaznej aparatury nasycalni względnie części metalowych, stykających się z drewnem po nasyceniu i nie zwiększają zapalności drewna. Posiadają natomiast dwie wady: przykry zapach i brak zabarwienia. Przykry zapach pochodzi od zawartości jedno- i dwuchlorofenoli znajdujących się w produkcie technicznym. Związki te są łatwo lotne w przeciwieństwie do trójchlorofenolu, który jest trudniej lotny. Sole sodowe, które znajdują zastosowanie w praktyce, wydzielają również przykry zapach, gdyż jednochlorofenolan sodu zostaje rozkładany przez kwas węglowy z wydzieleniem wolnego jednochlorofenolu, w przeciwieństwie do trójchlorofenolu, który sam rozkłada węglany.

Z innych pochodnych fenoli znajdują od dawna zastosowanie do nasycania drewna jego nitropochodne. Związki te są bezwonne, silnie zabarwione, posiadają jednak szereg wad w porównaniu z chlorofenolami: są łatwo zapalne lub zgoła wybuchowe, łatwo wymywalne z drewna i silnie korodują żelazo.

W literaturze o antyseptykach spotykamy się z ustalonym twierdzeniem, że wprowadzenie do pierścienia fenolowego grupy alkilowej, chlorowcowej, względnie nitrowej podnosi jego wartość antyseptyczną³⁾.

Badania nasze wykazały, że twierdzenie to nie jest słuszne we wszystkich wypadkach. Tak

np. stwierdziliśmy, że chlorokrezole są słabszymi antyseptykami od chlorofenoli. Dwuchlorofenole są 3 razy słabszymi antyseptykami aniżeli trójchlorofenole, pomimo że zawartość chloru jest niespełna $1\frac{1}{2}$ razy większa, zaś czterochlorofenole nie są aktywniejsze od 3-chlorofenoli.

Interesowało nas zagadnienie polepszenia własności trójchlorofenoli przez wprowadzenie grupy nitrowej. Przewidywaliśmy niezmienną wartość grzybobójczą, wobec faktu, że nitrofenole są również skutecznymi antyseptykami jak chlorofenole, dalej przewidywaliśmy spadek lotności i wzrost zabarwienia wskutek wprowadzenia ciężkiej i chromoforowej grupy nitrowej.

Jednym słowem przy zniszczeniu naszych nadziei otrzymalibyśmy idealny środek do nasycania drewna. W tym celu zatrzymaliśmy się na dwuchloro-jednonitrofenolach i ich solach.

Otrzymywanie dwuchloronitrofenoli i ich soli.

Dla otrzymania tych związków przewidywaliśmy dwie drogi:

1. nitrowanie dwuchloronitrofenoli,
2. chlorowanie nitrofenoli.

Przegląd literatury dostarczył niewiele wskazówek w tym kierunku.

Większość opisanych w literaturze metod otrzymywania chloronitropochodnych fenolu polegała na nitrowaniu stężonym HNO_3 o c. wł. 1,4 otrzymanych poprzednio chloropochodnych¹⁾ lub na zmydłaniu w roztworze alkoholowym KOH wielochloronitrobenzolu²⁾.

Z nielicznych źródeł podających otrzymanie tych pochodnych fenoli za pomocą chlorowania nitrofenoli podać należy:

1. otrzymanie (2)nitro- (4)-chlorofenolu obok (4)nitro- (6)chlorofenolu przy wprowadzeniu chloru do stopionego pod wodą³⁾.

2. otrzymanie dwuchloro-jednonitrofenolu przez wprowadzenie chloru do stopionego pod wodą chloronitrofenolu⁴⁾.

Z nowszych publikacji wyróżniają się prace E. Płażka⁵⁾ „Chlorowanie i nitrowanie w CH_3OH ”,

¹⁾ Część doświadczeń pracy wykonali pp. Zieliński Zdzisław, Wróblewski Zygmunt dyplomanci Zakładu, obecnie inż. chemicy.

²⁾ Przemyśl Chemiczny r. 1932 zeszyt 10.

³⁾ Croener, Lehrbuch der Desinfektionsmittel, Bud-Bodmar und Tilger — Die Konservierung des Holzes,

¹⁾ Ferd. Fischer, Zeitschrift für Chemie 1868, 366; Aug. Faust i E. Saame, A Spl. 7. 190—195 rok 1869.

²⁾ Aug. Laubenheimer — B. 7, 1600. rok 1874.

³⁾ Armstrong — Soc. 25,14; J. 1873, 407.

⁴⁾ Ferd. Fischer — j. w.

⁵⁾ Roczniki Chemii 10, 761—76 r. 1930.

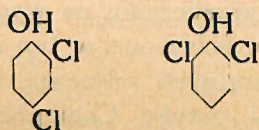
w których autor podaje otrzymanie (2)chloro-(4)nitrofenolu z wydajnością 88% oraz prace Veu Heo Isu, Sheng Ma i Peter P. T. Sah¹⁾ o otrzymywaniu (2) (6) dwuchloro- (4) nitrofenolu przez chlorowanie p-nitrofenolu za pomocą stężonego HCl i KClO₃ z wydajnością ok. 71%.

Po wstępnych próbach przystąpiliśmy do opracowania metody używając jako rozpuszczalnika przy chlorowaniu nitrofenoli czterochloru węgla, zaś przy nitrowaniu chlorofenoli rozpuszczalnikiem był alkohol metylowy. Do chlorowania używaliśmy chloru gazowego, zaś do nitrowania kwasu azotowego o c. wł. 1,4.

a) Nitrowanie chlorofenoli.

Jako produktu wyjściowego użyliśmy produktu handlowego, mieszaniny technicznych dwuchlorofenoli, otrzymanej przez chlorowanie fenolu.

Z przebiegu destylacji wynikało, że mamy do czynienia z mieszaniną następujących dwóch izomerów:



Doświadczenie polegało na oznaczeniu koniecznej ilości rozpuszczalnika i określenia nadmiaru kwasu azotowego, potrzebnego dla przebiegu reakcji. Z prób wynikało, że dobre rezultaty otrzymujemy, jeżeli weźmiemy ok. 1¹/₂-krotną ilość alkoholu w stosunku do wagi chlorofenoli (na 1 g chlorofenoli 2 cm³ alkoholu metylowego) i ok. 80—85% nadmiaru kwasu azotowego o c. wł. 1,4. Przebieg doświadczenia jest następujący:

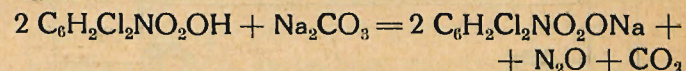
W zlewce grubościennej, umieszczonej w kąpieli wodnej, zaopatrzonej w termometr i mieszadło mechaniczne, rozpuszcza się a gramów dwuchlorofenolu w 2a cm³ alkoholu metylowego i zadaje się kwasem azotowym o c. wł. 1,4 w nadmiarze 80—85% ilości teoretycznie potrzebnej, następnie podnosi się z wolna temperaturę aż do wystąpienia słabo żółtego zabarwienia zawartości zlewki (początek reakcji), co zwykle miało miejsce przy ok. 50°. Z tą chwilą przerywa się ogrzewanie przez spuszczenie gorącej wody z kąpieli i zawartość zlewki chłodzi się, przepuszczając przez kąpiel zimną wodę. Roztwór ciemnieje, wreszcie reakcja przebiega gwałtownie, osiągając maksimum temperatury 71—76°, z jednoczesnym wydzielaniem się żółtego osadu dwuchloronitrofenolu. Miesza się jeszcze przez pół godziny, po czym zostawia się w spokoju do następnego dnia. Osad odsączony na lejku Büchnera, starannie przemyty wodą przez dekantację, suszy się w suszarce zwykłej w temp.

60—70°, potem w próżniowej w tem. 70° (p=360 mm Hg) do stałej wagi. Wydajność ok. 90% teoretycznej.

Produkt suszony pod normalnym ciśnieniem w temp. 85° szybko ciemniał i granulował się, gdy tymczasem ogrzewany do 70° pozostawał jasno-żółtym. Zgranulowany osad otrzymuje się również, gdy sączy się zaraz po ostygnięciu do temperatury pokojowej, lub gdy zalewa się wodą zawartość naczynia chcąc wytrącić produkt w roztworze całkowicie i wreszcie, gdy było zbyt mało alkoholu.

Prawdopodobnie zjawisko to związane było z wydzielaniem się z roztworu smolistych substancji i zlepianiem przez nie poszczególnych kryształów; przy sączeniu po 18—20 godzinach substancje smoliste przechodziły do roztworu i osad był wolny od smoły. W czasie suszenia osad zawierający substancje smoliste długo robi wrażenie wilgotnego, ciemnieje, granuluje się i zlepia w duże grudki, natomiast bez „smólek“ szybko wysycha, jaśnieje, jest sypki i takim już pozostaje, podczas gdy zgranulowany, pozostawiony na noc w otwartym naczyniu tworzy na powierzchni rodzaj skorupy.

Otrzymany dwuchloronitrofenol przeprowadzono w sól sodową przez rozpuszczenie wolnego fenolu w roztworze sody, przy czym wzięta była teoretyczna ilość sody, obliczona z równania:



Sól sodową wytrąca się ze stężonego roztworu przez wyparowanie. Wydajność w stosunku do użytego technicznie wolnego fenolu 95%. Otrzymane dwuchloronitrofenole i ich sole zostały poddane badaniom chemicznym i fizycznym.

Z zawartości chloru i azotu stwierdzono, że są to rzeczywiście dwuchloronitrofenole. Oznaczenie punktu topnienia wykazało, że mamy do czynienia z mieszaniną szeregu izomerów; przez frakcjonowaną krystalizację z alkoholu i benzenu wydzielono kilka produktów o następujących temperaturach topnienia:

1. 114,5 — 117°
2. 121,0 — 122,5°
3. 122,0 — 125°

Rozpuszczalność w wodzie określono w ten sposób, że z roztworu nasyconego w określonej temperaturze odpipetowano 10 cm roztworu, w którym określono zawartość suchej substancji przez całkowite wyparowanie. Stwierdzono, że kwas jest bardzo trudno rozpuszczalny, natomiast rozpuszczalność soli sodowej jest następująca:

- w temp. 21° — 2,2%
 30° — 2,6%
 40° — 3,1%
 50° — 3,4%

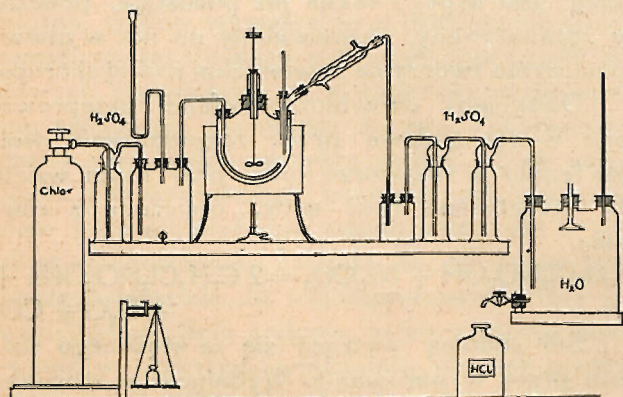
¹⁾ Zentralblatt II, 224. 1934 r.

Co do działania na żelazo i palności stwierdzono, że sól sodowa działa na żelazo, spala się natomiast wolno i bezpłomiennie wydzielając dużo dymu.

Stwierdzono również, że sól sodowa jest nie-
lotna. Suszona w przeciągu 50 godzin w temp.
105° nie traci nic na wadze.

b) Chlorowanie nitrofenoli.

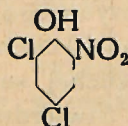
Jako rozpuszczalnika użyto czterochloru węgla, przy zastosowaniu kontaktu, którym były opiłki żelazne. Chlorowaniu poddawano jedynie o-nitrofenol. Jedną gramocząsteczkę o-nitrofenolu rozpuszcza się w jednym litrze CCl_4 i przy stałym mieszanii wpuszcza się ok. 3 gramocząsteczki suchego chloru. W czasie chlorowania należy początkowo zawartość kolby podgrzewać, następnie wskutek reakcji egzotermicznej temperatura podnosi się. Wówczas należy przerwać ogrzewanie i kolbę studzić tak, żeby temperatura nie przekroczyła 45°.



Rys. 1.

Schemat aparatury do otrzymywania dwuchloronitrofenoli przez chlorowanie nitrofenolu.

Po przepuszczeniu całej ilości chloru otrzymany produkt podgrzewaliśmy w kolbie dla odpedzenia nieprzereagowanego chloru, a następnie po oddestylowaniu rozpuszczalnika do ok. $\frac{1}{4}$ pierwotnej objętości odstawiliśmy zawartość kolby do wykryszalowania. Otrzymuje się duże jasno-żółte kryształy, które po podwójnym przekryszalowaniu dają produkt o temperaturze topnienia 120—123°, co wskazuje że otrzymany produkt jest dwuchloronitrofenolem o następującym wzorze:



Wydajność ok. 50%.

Sól sodową otrzymano przez rozpuszczenie wolnego fenolu w roztworze sody. Kryszalizuje się z wodnego roztworu przez stężenie. Zbadane własności fizyczne i chemiczne wykazały, że zarówno fenol, jak i sól sodowa posiadają prawie

identyczne własności, jak fenol i sól sodowa otrzymana drogą nitrowania chlorofenoli.

Jedynie rozpuszczalność soli sodowej w wodzie jest lepsza i wynosi:

w temp. 20°	— 3,6%
30°	— 3,9%
40°	— 4,13%
50°	— 4,5%

Własności antyseptyczne chloronitrofenoli względem grzybów drzewnych.

Badania te nie są jeszcze kompletne, gdyż przerobiono doświadczenie jedynie z jednym grzybem *Coniophora Cerebella*, jednak pozwalają już zorientować się w działalności antyseptycznej tych związków¹⁾.

Próbki drewna do badań nasycono na pełno roztworem soli sodowych o różnych stężeniach, tzn. klocki poddawano najpierw działaniu próżni w ciągu 30 minut, a następnie ciśnieniu kilku atmosfer w ciągu 2-ch godzin. Pobranie wynosiło od 80—140% w przeliczeniu na wagę klocka powietrzno suchego. Nasycone w ten sposób klocki wkładano do sterylnych miseczek Petri i wysadzano nań kępki grzyba *Coniophora Cerebella*, rozwinięte uprzednio na trocinach. Do każdej miseczki Petri zostały włożone 2 klocki nasycone i jeden nienasycony jako świadek. Hodowla i obserwacje trwały 3 miesiące. Utratę wilgoci w ciągu tego czasu uzupełniono przez dolewanie do miseczek wody sterylnej. Stężenie soli dwuchloronitrofenoli w roztworach nasycających wynosiło: 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1%.

Jako minimalne stężenie grzybobójcze określono to stężenie, przy którym klocek nasycony nie został nie tylko zaatakowany przez grzyb wprowadzony na trocinach, ale grzyb zamarł również na trocinach.

Określone w ten sposób minimalne stężenie grzybobójcze wyniosło:

1. dla mieszaniny soli sodowej dwuchloronitrofenoli otrzymanych przez nitrowanie dwuchloronitrofenoli — 0,6%;

2. dla mieszaniny soli sodowej dwuchloronitrofenoli otrzymanych przez chlorowanie o-nitrofenolu — 0,4%;

3. w pracach poprzednich stwierdziliśmy, że minimalne stężenie grzybobójcze dla soli sodowej trójchlorofenolu względnie grzyba *Coniophora Cerebella* wynosi — 0,16%.

Streszczenie wyników.

1. Otrzymano dwuchloronitrofenole i ich sole sodowe drogą chlorowania nitrofenolu w roztwo-

¹⁾ Zważywszy, że grzyb ten jest uznany za jeden z najodporniejszych na działanie środków grzybobójczych.

rze chlorku węgla lub przez nitrowanie dwuchloronitrofenoli w roztworze alkoholu metylowego.

2. Zbadano własności fizyczne i chemiczne otrzymanych wolnych fenoli i ich soli.

3. Określono minimalne stężenie grzybobójcze soli dwuchloronitrofenoli i stwierdzono, że sole te są mniej aktywne względem grzybów drzewnych aniżeli sole trójchlorofenoli.

4. Stwierdzono, że sole dwuchloronitrofenoli w porównaniu z solami trójchloronitrofenoli są intensywnie zabarwione i nie posiadają przykrego

zapachu, charakterystycznego dla trójchlorofenolanów.

5. Stwierdzono, że wprowadzenie do dwuchlorofenolu grupy nitrowej nie zwiększa własności antyseptycznych związku.

6. W związku ze stwierdzonym uprzednio faktem, że trójchlorokrezolany są mniej aktywne niż trójchlorofenolany stwarza się wyłom w ogólnej zasadzie, że wprowadzenie grupy alkilowej lub nitrowej zwiększa antyseptyczność związku fenolowego.

Inż. WŁADYSŁAW BRZYSKI

Labor. Technol. Chem. Nieorg. i Elektrochemii
Lwów, Politechnika.

Niektóre sposoby oczyszczania ługów otrzymanych przy fabrykacji celulozy metodą sulfitową

(Odczyt wygłoszony dnia 29 czerwca 1938 r. na Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie).

Rozwiązanie zagadnienia ługu po fabrykacji celulozy w ogóle, a w szczególności metodą siarczynową jest jednym z ważniejszych zagadnień technologii chemicznej wód odpadkowych.

Rozwiązania tego zagadnienia oczekujemy z 2 powodów: 1. zanieczyszczenia rzek i 2. niszczenia i to w czasie, gdy wykorzystanie odpadków jest w wielu przemysłach 100%-we, ok. 40% substancji zawartych w surowcu przerabianym — drewnie.

Szczególnie ten drugi powód i nadzieja znalezienia zastosowania dla wielkiej ilości taniego, a do tej pory nieużytecznego surowca, była źródłem bardzo wielu prac, których wynikiem było zgłoszenie w ostatnich dziesiątkach lat mnóstwa patentów na zastosowanie ługów po fabrykacji celulozy metodą sulfitową — że wymienię tylko zastosowania do wyrobu: mas plastycznych, sztucznych żywic, garbników, lepiszcza do paliwa i wyrobów szmatowych oraz lekkich ceramicznych mas i izolujących, de- i emulgatorów, furfurołu, waniliny, alkoholu, farb i czernideł drukarskich, jako brzechki do fabrykacji drożdży (po uzupełnieniu brakującymi składnikami pożywki — przede wszystkim azotu) wreszcie używanie ługów przez nieekonomiczne spalanie jako takich, lub jako dodatków do innych paliw, polewanie nawierzchni drogowych i wiele innych.

Praktyczne wykorzystanie tych patentów napotkało na wiele trudności i nie dało rozwiązania zagadnienia. I tak: 1. po największej części interesujące procesy wymagały uprzedniego opracowania ługu lub odparowania, co bardzo podnosiło koszt przerobu; 2. wykorzystanie dotyczy po największej części tylko małej ilości ługu. Przy-

toczę opinię prof. Iwanowskiego, wyrażoną w czasie Obrad Zebrania Sekcji Fachowej Chemii Organicznej Związku Inżynierów Chemików, poświęconego sprawie garbników w Warszawie dnia 3 kwietnia 1938 r., że ilość garbników z ługów po fabrykacji celulozy, potrzebna na pokrycie całkowitego całorocznego maksymalnego zapotrzebowania polskiego przemysłu garbarskiego (przy założeniu, że 10% garbników zużytych to otrzymywane z ługów) wyprodukować można byłoby z ługów, które odprowadza tylko jedna fabryka Steinhagena i Saengera we Włocławku w ciągu jednego miesiąca.

Nic też dziwnego, że dzisiejsza przeróbka ługów jest minimalna tym bardziej, że ustawa o ochronie wód nie jest ściśle przestrzegana, na co z uwagi na brak dobrego rozwiązania zagadnienia może jeszcze za wcześnie oraz dlatego, że wobec dużego zapotrzebowania na celulozę i szczytowego obciążenia przerobczego fabryk celulozy, zagadnienia wykorzystania odpadków, choćby najbardziej uporczywych nie znajdują należytego zainteresowania.

Tym też tłumaczyć należy, że w ostatnich roku znacznie mniej znajduje się w literaturze wzmianek o nowych z tej dziedziny patentach.

Drugą możliwością rozwiązania, choć połowicznie, zagadnienia ługów po fabrykacji celulozy metodą sulfitową, która jest tematem tego referatu, to oczyszczenie ich przed spuszczeniem do wód użytkowych i tylko z uwagi, że obydwie tematy ściśle się ze sobą łączą pozwoliłem sobie pobieżnie omówić również sposoby wykorzystania ługów.