

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XVI

PAŹDZIERNIK 1932

X

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Trójchlorofenole i ich zastosowanie w technice

Les trichlorphenols et leur application industrielle

W. IWANOWSKI i J. S. TURSKI

przy współudziale: J. Rytlówny, J. Bojanowskiego, Z. Ceglińskiego,
S. Eljasza, Ch. Nikołowa i P. Wojcieszaka.

Nadeszło 15 lipca 1932 r.

WSTĘP.

Współczesne cywilizowane społeczeństwo zużywa ogromne ilości drewna. W miarę rozwoju kultury i techniki zużycie to podlega zmianom zarówno ilościowym jak i jakościowym. Przy małym rozwoju kultury drewno zużywa się na zaspokojenie najprymitywniejszych potrzeb: jak opał, budowa ścian budynków, nawierzchnie dróg, i t. d.

Wzrost kultury wprowadza na miejsce drewna inne zastępcze paliwo, jak węgiel kamienny; materiały budowlane, jak kamień, cegła, beton, żelazo; bruk i inne nawierzchnie dróg. Pomimo to zużycie drewna wraz z rozrostem kultury nie spada lecz rośnie, jak wskazuje poniższa tablica 1.

Tablica 1.

Procentowy roczny wzrost konsumpcji drzewa¹⁾.
Progression annuelle de la consommation du bois en divers pays.

Francja France	0,1%
Niemcy Allemagne	1,4 „
St. Zjednoczone Etats Unis	1,6 „
Anglja Angleterre	1,8 „
Belgia i Włochy Belgique et Italie	2,0 „
Średnio światowy wzrost Moyenne	1,45 „

Wzrost ten jest spowodowany przez zużycie drewna na wyrób takich produktów pierwszej potrzeby jak papier (drewno tarte, celuloza), jak również przez trudność zastąpienia drewna w wielu gałęziach techniki

przez jakikolwiek materiał zastępczy. Drewno posiada cały szereg cennych własności, jak lekkość, łatwość obróbki nawet najprymitywniejszymi narzędziami, małe przewodnictwo ciepła, sprężystość na wszelkie odkształcenia.

Te własności czynią z drewna niezastąpiony materiał w budownictwie — na więzania dachowe, stolarszczyznę budowlaną, meble. W kopalnictwie drewno jest niezastąpione do obudowywania chodników, w kolejnictwie sprężystość drewna na ściskanie pozwala utrzymać szyny mocno przykręconymi bez obawy zrywania się haków i wkrętów, jak to ma miejsce na sztywnych podkładach żelaznych, lub betonowych.

Stały wzrost zapotrzebowania na drewno użytkowe doprowadził obecnie w wielu krajach do deficytu w bilansie drzewnym, t. zn. że wiele krajów spożywa rocznie drzewa więcej, niż wynosi roczny jego przyrost. Ilustruje to tablica poniższa:

Tablica 2²⁾.

Rodzaj lasu Forêts d'arbres:	Wyrąb Exploitation		Przyrost Accroissement	
	ogółem w milj. m ³	m ³ /ha	ogółem w milj. m ³	m ³ /ha
Iglaste conifères	770	0.73	650	0,62
Liściaste à feuilles	650	1.37	266	0,56
Podzwrotnikowe tropicaux	140	0.10	140	0,10

Niestety użycie drewna w większości wypadków, gdzie jest ono trudne do zastą-

¹⁾ H. Gliwic. Podstawy ekonomiki światowej. str. 155.

²⁾ H. Gliwic. loc. cit. str. 151.

pienia jak kopalniaki, słupy telegraficzne i telefoniczne, podkłady kolejowe, rozmaite wypadki budownictwa, — jest hamowane przez łatwość, z jaką drewno jest niszczone przez rozmaite czynniki biologiczne.

W klimacie umiarkowanym drewno w warunkach dostępu powietrza, wilgoci, szybko staje się łupem grzybów niszczących drewno. Podkład drewniany kolejowy położony w zakazone torowisko już po dwu — trzech latach jest niezdatny do użytku. Jeszcze prędzej zostaje zniszczony kopalniak, gdyż w kopalni niema chłódów zimowych i zniszczenie postępuje rok cały. Podobnie łatwo zostaje zniszczona pozostająca blisko powierzchni ziemi część słupów telegraficznych, progi, przyciesia, futryny, legary, podłogi.

W krajach gorących do niszczącego działania grzybów przyłącza się niszczycielska działalność owadów, np. termitów, które potrafią zniszczyć dom drewniany w ciągu niewielu tygodni. W morzu niszczą drewniane budowle portowe ślimaki (*teredo navalis*).

Z zestawienia więc trzech czynników: 1) deficytu w bilansie drzewnym świata, a więc stałego wzrostu cen drzewa, 2) trudności zastąpienia w wielu wypadkach drzewa przez inne materiały, 3) nietrwałości drzewa, szczególnie w tych właśnie wypadkach, wyjaśnia się ekonomiczne znaczenie usunięcia nietrwałości drzewa, przy zachowaniu jego cech dodatnich.

To ekonomiczne znaczenie doprowadziło do powstania specjalnej gałęzi przemysłu — impregnacji drzewa. Ażeby zobrazować ekonomiczne znaczenie impregnacji drzewa, sięgnijmy po przykład do kolejnictwa.

Sosnowy podkład kolejowy leży w torze trzy lata, kosztuje w Polsce od 9 do 5 złotych (rozmaite ceny w rozmaitych latach). Rok służby podkładu surowego kosztuje $\frac{9}{3}=3$ zł. Impregnowanie podkładu kosztuje około 3 zł., impregnowany podkład leży minimalnie 12 lat. Rok służby podkładu impregnowanego kosztuje $(9+3):12=1$ zł. Oszczędność w ten sposób otrzymana na rok wynosi 2 zł. z 1 podkładu. A że Polska sieć kolejowa posiada 23 812 km = 35 718 000 podkładów, to roczna oszczędność wynikająca z używania impregnowanych podkładów zamiast surowych wynosi 71 436 000 zł.

Budownictwo mieszkaniowe również ponosi ciężkie straty od zniszczenia drzewa. Straty te nie dają się ująć w ściśle liczby, jednak przytoczone niżej przykłady mogą zobrazować charakter tych strat. Tak w stolicy Polski niepodległej jednym z pierwszych zagadnień było dostarczenie instytucjom Państwowym odpowiednich pomieszczeń. Takie świeżo przystosowane i przebudowane gmachy: Ministerstwa Skarbu, Rolnictwa, Sztabu Jeneralnego, okazały się zakazone grzybem drzewnym i musiały być na nowo przebudowywane częstokroć w wielkim zakresie. Sam fakt zakazania domu mieszkalnego przez grzyb drzewny oceniają fachowcy niemieccy jako czynnik znacznie obniżający wartość obiektu³⁾. Z ważności ekonomicznej uchronienia drzewa od zniszczenia wypłynęło powstanie przemysłu impregnacji drzewa.

Impregnacja drzewa polega na przesycaeniu jego tkanki środkiem grzybobójczym. Odpowiednie antyseptyki — impregnanty stają się towarem popłatnym, przemysł chemiczny wypuszcza na rynek coraz to nowe środki impregnacyjne. O ruchu w tej dziedzinie świadczy ilość patentów; od roku 1855 do 1921, zarejestrowano niemieckich patentów 225, angielskich 353⁴⁾.

Z pomiędzy masy zaleconych środków i sposobów impregnacji zaledwie kilka utrzymuje się w praktyce. Rażąca różnica w ilości środków proponowanych do użycia i utrzymujących się w praktyce, ma swą przyczynę w ostrości wymagań stawianych dobremu środkowi impregnacyjnemu.

Dobry środek impregnacyjny powinien być antyseptykiem trwałym, obliczonym na długie działanie przez wiele lat. Nie powinien wpływać ujemnie na wytrzymałość mechaniczną drewna, nie powinien podnosić jego palności, nie powinien nagryzać żelaza — śrub, haków w drewnie impregnowanem tkwiących, ani aparatury impregnacyjnej. Powinien być tani w użyciu bądź przez swą cenę, bądź też przez swą wydajność.

Jeżeli proponowane, a tu i ówdzie używane impregnanty poddamy dyskusji w myśl

³⁾ Hausschwammforschungen. zeszyt 2 i 5.

⁴⁾ Dr. F. Bub-Bodmar i Tilger. Die Konservierung des Hölzes in Theorie und Praxis. Berlin 1922.

postawionych wymagań, będziemy wykreślali z liczby kandydatów na „dobre impregnanty” całe grupy związków.

W myśl pierwszego postulatu dany impregnant musi być antyseptykiem trwałym. Na nietrwałość wpływa: 1) łatwość przechodzenia w formę nierozpuszczalną — nieaktywną pod wpływem powietrza, wód gruntowych i t. d., 2) wymywalność przez wody gruntowe, 3) wymywalność przez opady, 4) lotność i usuwanie się przez to z drewna.

Jeżeli podzielimy antyseptyki na dwie grupy, elektrolity i nieelektrolity to w grupie elektrolitów możemy stwierdzić, że wszystkie antyseptyki, w których istotę grzybobójczą stanowi kation ciężkiego metalu (*Zn, Cu, Hg, Pb*) są nietrwałe, dlatego, że w warunkach leżenia podkładu w torze staną się bezczynne pod wpływem wody (np. hydrolyza chlorku cynku, wytrącenie z $CuSO_4$ przez anjony węglanowe węglanu miedzi i t. d.).

Jeżeli przejdziemy znów do elektrolitów, gdzie czynnikiem grzybobójczym jest anjon, to po analogicznej dyskusji wykreślimy z listy pretendentów na miano dobrego antyseptyku np. fluorek sodu, przeprowadzany przez wody wapienne w bezczynny (nieaktywny) fluorek wapnia.

Z powodu wymywalności nie nadadzą się, stosowane gdzieindziej jako środki impregnacyjne, chlorek sodu, cukier np. w postaci melasy⁵⁾. Skądinąd aktywny fenol w stanie czynnym nie będzie dobrym impregnantem, gdyż jest i wymywalny i lotny.

Jak widzimy współwystępowanie aktywności impregnantu z jego trwałością jest rzeczą rzadko spotykaną, a więc tembardziej cenną. Zasadniczo dobre impregnanty łączące te dwa wymagania, możemy spotkać w 3 wypadkach:

1. w wypadku anjonu grzybobójczego, utrwalającego się na drewnie, jak barwnik na włóknie;

2. w wypadku nierozpuszczalnego osadu, równomiernie rozdzielonego po drewnie i przechodzącego w stan rozpuszczalny pod wpływem kwaśnych soków, wydzielanych przez grzybnie;

3. w wypadku nasycenia drzewa masami

oleistego materiału, chociażby o małej specyficznej sile grzybobójczej.

Pierwszy wypadek przedstawiają opisane niżej wielochlorofenolany, (trójchlorofenolany), wypadek drugi przedstawia sposób nasycania arsenianem cynku, jako trzeci wypadek będzie nasycenie drzewa olejem kreozotowym, kreozotem drzewnym i t. p. Tu mimowoli nasuwa się porównanie do pasztetu strasburskiego, zawdzięczającego swoją trwałość przesyconiu tłuszczem.

Z istniejących na rynku środków, bezspornie utrzymuje palmę pierwszeństwa olej kreozotowy. Jest on bezwzględnie trwały, jednak posiada wady, jak wzmoczenie palności drzewa, wysoka cena i barwienie drewna na ciemny kolor. Ten ostatni wzgląd czyni go nieprzydatnym w wielu wypadkach budownictwa.

Opisane dalej trójchlorofenole są typowymi przedstawicielami dobrych antyseptyków grupy pierwszej, t. j. antyseptyków utrwalających się na drewnie, jak barwnik na włóknie.

Własności chemiczne i fizyczne wielochlorofenoli.

Z wielochlorofenoli w literaturze najbardziej szczegółowo opisany jest trójchlorofenol, który też jest główną częścią składową otrzymywanych technicznie wielochlorofenoli.

Pierwszą wzmiankę o trójchlorofenolu spotykamy u Laurent'a⁶⁾, który otrzymał trójchlorofenol wprowadzając chlor do frakcji smoły pogazowej, wrzącej w temperaturze 170° — 190°. Reakcja odbywa się na gorąco; chlor wprowadza się dotąd, aż masa zastyga. Z mieszaniny wydzielał on trójchlorofenol i oczyszczał przez dystylację. W czasie dystylacji wydzielał się HCl ; wobec czego do dystylatu wprowadzał jeszcze chlor. Otrzymany produkt łączył z amonjakiem; otrzymywał sól amonową, która krystalizowała przy chłodzeniu. Tę sól rozkładał jeszcze raz HCl , odsącał i dystylował. Otrzymywał kryształy o charakterze kwaśnym, które nazwał kwasem chlorofenilowym. Kwas ten w wodzie się nie rozpuszcza; posiada

⁵⁾ Patent amerykański 755240.

⁶⁾ Laurent. Ann. chim. 23 (1837) i 43 (1842).

bardzo silny charakterystyczny zapach, w alkoholu i eterze rozpuszcza się we wszystkich stosunkach. Krystalizuje w postaci długich igieł o temp. topnienia 44° i temp. wrzenia 250° . Dystyluje bez zmian.

Z soli tego kwasu Laurent zbadał następujące: sól amonową, która posiada odczyn alkaliczny, sól miedziową, rtęciową i srebrową. Charakterystyczną dla kwasu chlorofenilowego jest sól srebrowa bardzo trudno w wodzie rozpuszczalna, o zabarwieniu żółtem.

W roku 1840 otrzymał trójchlorofenol Erdman, działając chlorem na indygo. W roku 1843 Hoffmann⁷⁾ otrzymał ten związek obok trójchloroaniliny działając chlorem na anilinę, zbadał otrzymane ciało i stwierdził, że posiada własności podobne do opisanych przez Erdmanna i Laurent'a.

Chandelon⁸⁾ opracował metodę otrzymywania trójchlorofenolu z fenolu działając nań podchlorynem sodowym; przy tym sposobie używa się bardzo rozcieńczonych roztworów, z tego powodu reakcja ta przebiega bardzo powoli i właściwie nic nie wskazuje, kiedy następuje koniec reakcji. Metodę tę zmodyfikował Legèr⁹⁾, a mianowicie użył zamiast podchlorynu sodowego stężonego roztworu wody Javell'a. Opracował następującą metodę postępowania: 10 g fenolu rozpuszcza się w 20 g wody i 10 g ługu sodowego; roztwór ten wlewa się do 400 cm³ stężonej wody Javell'a, ogrzewa na łaźni wodnej w temperaturze 75° do 85° . Gdy zawartość kolby mętnieje, oznacza to koniec reakcji. Mieszaninę reagującą szybko się oziębia i wydziela z niej trójchlorofenol przez wytrącenie kwasem siarkowym. Oczyszcza się otrzymany produkt przez dystylację z parą wodną i przekrystalizowanie. Punkt topnienia 66° — 67° . Przy ogrzaniu z HNO_3 otrzymuje się z trójchlorofenolu — chlorochinon.

Sól sodowa, która podczas tej reakcji powstaje, rozpuszcza się łatwiej w wodzie aniżeli w ługu sodowym.

Blizszemu zbadaniu poddał trójchlorofenol Faust¹⁰⁾. Otrzymał go wprowadzając

chlor do fenolu. Otrzymał ciało stałe o t. top. 67° . Czysty trójchlorofenol topi się w 67° — 68° , wrze $243,5$ — $244,5$. Lotny jest z parą wodną, roztwór alkoholowy posiada odczyn kwaśny.

Faust zbadał również szereg soli trójchlorofenoli.

Sól potasowa krystalizuje z $\frac{1}{2} H_2O$. W wodzie łatwo się rozpuszcza, odczyn posiada alkaliczny. Przy ogrzaniu do 60° — 80° rozkłada się.

Sól magnezowa trudno bardzo krystalizuje, łatwo się rozpuszcza w wodzie. Dalej otrzymał on sole ołowiową i barową.

Sól amonowa rozpuszcza się trudno w wodzie zimnej, łatwiej w gorącej, przy ogrzewaniu rozpuszcza się.

Sól srebrowa posiada żółty kolor. Trudno bardzo rozpuszcza się w wodzie.

Dacomo¹¹⁾ zbadał dokładnie rozpuszczalność trójchlorofenolu. Na 1000 części wody rozpuszcza się w temperaturze $11,2^{\circ}$ 0,51 części, w $25,4^{\circ}$ —0,858, a w $96,0^{\circ}$ —2,43 części.

On również dowiódł, że mamy tu do czynienia z trójchlorofenolem symetrycznym.

Hantsch¹²⁾ określił stałą dysocjacji trójchlorofenolu. Stała dysocjacji przy 25° = 1000×10^{-7} . Trójchlorofenol jest więc kwasem 200 razy silniejszym aniżeli fenol i 30 razy aniżeli dwuchlorofenol.

Hantsch i Karl Scholtze¹³⁾ zajęli się głównie badaniem soli srebrowej trójchlorofenoli. Jest ona prawie tak trwała jak octan srebra, posiada zabarwienie żółte i nie daje się przeprowadzić w odmianę bezbarwną. Krystalizuje z 1 cząsteczką H_2O , której nie można usunąć bez rozkładu.

Korczyński¹⁴⁾ zbadał, że trójchlorofenol posiada zdolność łączenia się z dwiema cząsteczkami amonjaku.

Chandelon¹⁵⁾ opracował sposób otrzymania jedno- dwu- i trójchlorofenoli przez działanie na fenol określonej ilości podchlorynu. Zbadał bliżej dwuchlorofenole. Przez dystylację otrzymuje się dwa ciała jedno o t. wrzenia 209 — 211° , drugie 217 — 219° .

⁷⁾ Ann. chim. 47 i 53.

⁸⁾ Bul. soc. chim. [2] 38, 123.

⁹⁾ Bul. soc. chim. [4] 3 (1908).

¹⁰⁾ Lieb. Ann. 149, (1869).

¹¹⁾ Ber. 18, 163, (1885).

¹²⁾ Ber. 32, 3070, (1900).

¹³⁾ Ber. 40, 4875, (1907).

¹⁴⁾ Chem. Zentr. 19.II 2009. (1908).

¹⁵⁾ Ber. 16, 1749, (1883).

Badania nad własnościami antyseptycznymi chlorowcopochodnych fenoli dotyczyły głównie jednochlorokrezoli, bromokrezoli, dwuchloro- i dwubromo- dwufenoli¹⁶⁾. Badaniami temi, prowadzonymi nad bakterjami, ustalono, dla badanych fenoli, że wprowadzenie chlorowca zwiększa antyseptyczność fenolu. Podane tamże własności chlorokrezoli nie odpowiadają rzeczywistości: autor przypisuje chlorokrezolowi bezwonność, kiedy w rzeczywistości posiadają one przenikliwy zapach, coś pośredniego między zapachem jodoformu i surowego fenolu.

Te same skąpe dane przytacza Bub-Bodmar i Tilger¹⁷⁾.

Dane o własności zabójczej chlorofenoli w stosunku do grzybów drzewnych znaleźliśmy tylko w stosunku do chlorokrezoli¹⁸⁾. Kilka wierszy omówieniu własności chlorokrezoli poświęca podręcznik Mahlke Troschel¹⁹⁾.

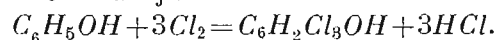
Jak widać z przytoczonego przeglądu danych literatury i własności wielochlorofenoli, a szczególnie ich wartości jako środków do impregnowania drzewa były one badane bardzo mało lub zgoła wcale.

Praca więc nasza dotyczyła: 1) produkcji trójchlorofenoli, 2) zbadania ich własności chemicznych, 3) zbadania ich przydatności do celów impregnacji drzewa.

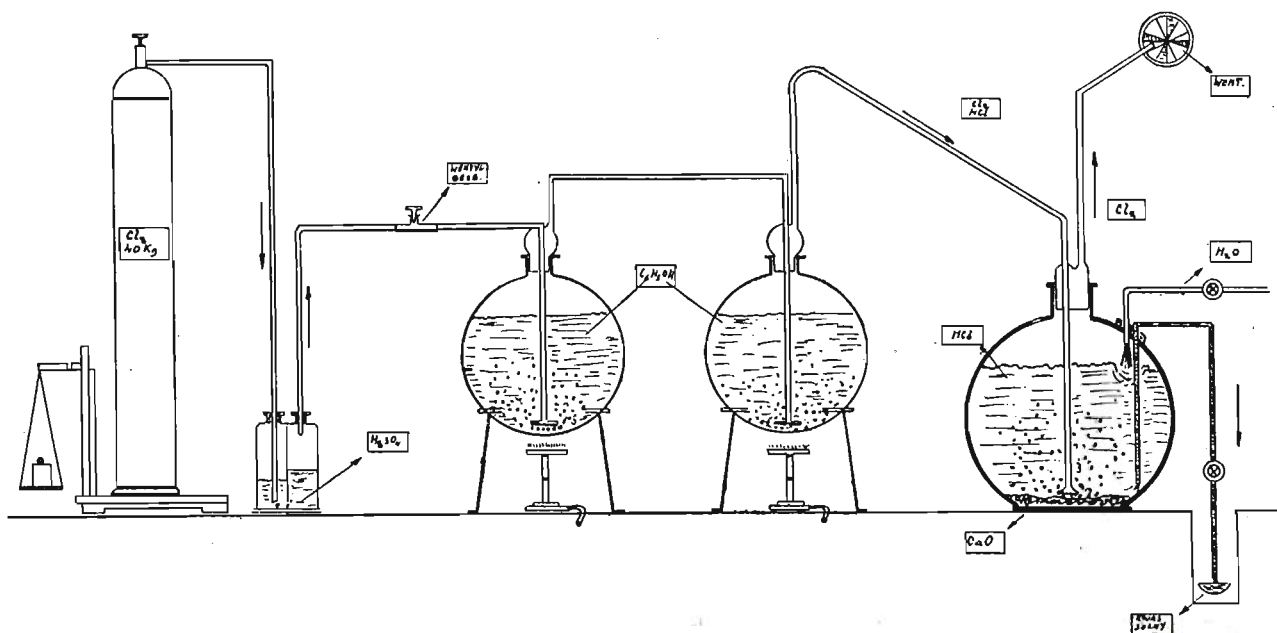
Otrzymywanie chlorofenoli.

W pracy niniejszej chodziło głównie o otrzymywanie trójchlorofenoli na skalę fabryczną: oparto się na metodzie otrzymywania wielochlorofenoli przez działanie suchego chloru na fenol.

Wzór reakcji:



Opis metody: Dla przeprowadzenia fenolu w trójchlorofenol trzeba na jedną gramocząsteczkę fenolu trzy gramocząsteczki chlo-



Rycina 1. Schemat instalacji do chlorowania fenoli.

Disposition de l'appareil pour chlorurer les phénols.

Z danych przytoczonych przez tegoż Bub-Bodmara²⁰⁾ aktywność fenolanów względem grzybów drzewnych jest bardzo niska albo zgoła żadna.

ru, to znaczy, że na 94,04 g fenolu należy wziąć 212,76 g chloru, czyli chloru wyjdzie na chlorowanie więcej, niż dwa razy tyle co fenolu. Opierając się na tem, prowadzi się chlorowanie dotąd, aż fenol nie pochłonie dwa razy tyle chloru, ile było fenolu. Przy chlorowaniu wskazanem jest użycie następującego urządzenia. Chlor bierze się z bomby, przepuszcza się go przez płótkę, w której znajduje się kwas siarkowy.

¹⁶⁾ Fr. Croner, Lehrbuch der Desinfection. Lipsk. Thieme. str. 170 i 206.

¹⁷⁾ l. c. str. 903.

¹⁸⁾ l. c. str. 905.

¹⁹⁾ Mahlke Troschel, Handbuch der Holzkonservierung. Berlin 1928 str. 277.

²⁰⁾ l. c. str. 757.

Tak osuszony chlor wprowadza się rurką kończącą się prawie u dna do naczynia, w którym znajduje się fenol. Utworzony w reakcji *HCl* uchodzi z naczynia przez drugą rurkę, która ledwo wystaje poniżej korka. Gdyby w tym procesie cały chlor łączył się z fenolem, instalacja mogłaby się kończyć jakimś zbiornikiem wody, w której rozpuszczałby się utworzony *HCl*. Jednak jak doświadczenie wykazało, część chloru nie została przez fenol zaabsorbowana; aby nie brać tych ilości chloru i nie zatrwać okolicy, chlorowanie prowadziło się systemem baterijnym przeciwwadnym, a mianowicie używa się dwóch zbiorników na fenol, w jednym jest fenol częściowo schlorowany, w drugim fenol jeszcze nie nasycony. Chlor z bomby przechodził do naczynia pierwszego i chlorował produkt już częściowo schlorowany; nadmiar chloru wydzielającego się z pierwszego naczynia, natrafia na fenol wolny i zostaje przez niego zaabsorbowany. Dopiero za tem drugim naczyniem znajduje się zbiornik z wodą, w której wydzielony *HCl* się rozpuszcza.

Metoda powyższa jest prawie identyczna z metodą podaną przez Barrala i Janiben'a²¹⁾.

Przy prowadzeniu chlorowania trzeba ma się rozumieć dbać o to, aby cała aparatura była szczelną.

Po stwierdzeniu tego przystępuje się do właściwego otrzymywania wielochlorofenoli. W tym celu podgrzewa się naczynie z fenolem, i gdy ten się stopi, wtedy przepuszcza się ostrożnie chlor. Reakcja jest egzotermiczna i ciepło tej reakcji wystarcza, by utrzymywać odpowiednią temperaturę mieszaniny reagującej. W miarę jednak nasykania reakcja staje się mniej energiczną, temperatura mieszaniny reagującej spada i w tym momencie trzeba zacząć podgrzewać fenol; pod koniec wprowadza się chlor energicznie i silniej podgrzewa fenol. Otrzymuje się w ten sposób produkt, który składa się przeważnie z trójchlorofenolu. Otrzymany produkt wlewaliśmy do zimnej wody i mieszaliśmy; po pewnym czasie osiada na dnie zbita masa, w płynie znajdują się piękne

kryształy trójchlorofenolu w formie długich igieł. Produkt poddaje się jeszcze raz krystalizacji, a ostatecznie oczyszcza go się przez dystylację z parą wodną.

Właściwości chemiczne wielochlorofenoli.

Otrzymane w powyższy sposób i oczyszczone wielochlorofenole poddane zostały badaniom chemicznym.

Wielochlorofenole są to ciała stałe krystaliczne. Krystalizują w postaci igieł o t. topn. 62,5° (czysty trójchlorofenol 67—68°). Ogrzewane dystylują bez rozkładu w temperaturze 246,5—250°. W wodzie zimnej nie rozpuszczają się, w gorącej bardzo mało, w alkoholu i eterze we wszystkich stosunkach. Posiadają silny charakterystyczny zapach, przypominający jodoform. Posiadają wybitne własności kwasowe: tworzą trwałe sole, które nie rozpadają się pod wpływem *CO*₂. Wielochlorofenole otrzymane składają się przeważnie z trójchlorofenolu symetrycznego, chociaż zawiera małą domieszkę dwuchlorofenoli. Określono w nim zawartość chloru równą 53,06%; w czystym trójchlorofenolu zawartość chloru wynosi 53,65%, z tego też powodu można uznać, że nasz produkt zawiera 98,9% trójchlorofenolu.

Trójchlorofenole łatwo tworzą sole. Sole te posiadają różną rozpuszczalność i trwałość; są one również nielotne z parą wodną, co bardzo ułatwia oznaczenie rozpuszczalności ich w wodzie. Dla sprawdzenia czystości otrzymanego produktu, określaliśmy w nim chlor metodą Warunis'a, stosowaną przy określeniu chloru w związkach organicznych.

Zwracaliśmy uwagę głównie na otrzymanie i zbadanie soli pierwszej grupy analitycznej szczególnie soli sodowej, gdyż te sole mogły się nadawać do impregnacji drzewa. Sam trójchlorofenol do impregnacji nie nadawałby się, gdyż jest w wodzie trudno rozpuszczalny.

Sól sodowa otrzymuje się przez stopienie trójchlorofenolo-kwasu pod wodą w temp. 70° i dodanie porcjami sody, której bierze się o jakieś 20% więcej, aniżeli z obliczeń stechiometrycznych wypada. Można zamiast nadmiaru sody pod koniec dodać

²¹⁾ Bull. soc. chem., 3 271 i Chem. Ztg. Nr. 58, 569. (1932).

trochę $NaOH$, co bardzo przyspiesza reakcję. Sódę należy dodawać bardzo małemi porcjami, gdyż wskutek wydzielienia CO_2 ciecz się silnie burzy. Gdy reakcja się skończy odlewa się roztwór soli sodowej od ewentualnie utworzonej smoly, zagęszcza się i pozostawia w spokoju, by sól mogła wykrystalizować. Wobec tego, że sól sodowa łatwiej rozpuszcza się w wodzie, aniżeli w $NaOH$ ²²⁾ wskazane jest pod koniec dodać niewielki nadmiar nie sody, lecz lugu. Sól sodowa krystalizuje w postaci białych drobnych kryształów. W wodzie rozpuszcza się dobrze. Określiśmy rozpuszczalność tej soli:

Temp.	0°	10°	20°	35°	50°	60°	80°	90°	100°
% soli.	39,9	40,2	40,5	40,9	42,2	42,3	44,5	46,1	48,3

W rozpuszczalnikach organicznych jak eter, benzen, benzyna, nafta, chloroform, terpentyna, dwusiarczek węgla, anilina, alkohol metylowy, etylowy, amyłowy, ksylol, aceton, sól sodowa nie rozpuszcza się. Sól sodowa jest bardzo trwała, znosi dłuższe ogrzewanie, nie rozkłada się w temperaturach powyżej 100°.

Sól potasową otrzymuje się podobnie jak sól sodową. Stężony roztwór soli potasowej posiada kolor krwisto-czerwony. Roztwór soli potasowej odsączony od zanieczyszczeń zagęszcza się i suszy w eksikatorze próżniowym. Sól potasowa krystalizuje w postaci długich przezroczystych zupełnie białych lśniących igieł. W wodzie rozpuszcza się bardzo dobrze. Oznaczyliśmy rozpuszczalność:

Temp.	0°	10°	18,5°	35°	47,5°	65°	80°	90°	100°
% soli	26,5	26,6	26,7	32,7	38,2	43,8	60,0	68,8	80,4

Jak widać rozpuszczalność soli potasowej silnie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury.

W wyżej wymienionych dla soli sodowej rozpuszczalnikach organicznych sól potasowa nie rozpuszcza się. Sól potasowa jest solą trwałą, znosi długie ogrzewanie nie ulegając rozkładowi. Krystalizuje z $\frac{1}{2} H_2O$.

Sól amonowa. Otrzymywanie techniczne: trójchlorofenol stapiano pod wodą i wprowadzano stopniowo małemi porcjami amonjak. Powstawał odrazu obfity osad kłaczkowaty, który w miarę podgrzewania

roztworu rozpuszczał się. Po ostygnięciu masy reagującej wydzielila się bardzo obfita ilość osadu w postaci drobnych delikatnych igielek o zabarwieniu różowawem. Igły te odsączono i wysuszonó. Sucha sól amonowa drażni błony śluzowe, wywołując kichanie. Na podstawie analizy stwierdzono, że otrzymano sól amonową zupełnie czystą.

W wodzie zimnej sól amonowa rozpuszcza się trudniej, w wodzie cieplej łatwiej. Rozpuszczalność w rozmaitych temperaturach:

Temperatura	18°	35°	45°	67°	80°	90°	92°	100°
% soli w roztworze	1,5	2,0	2,3	3,1	3,8	4,8	5,3	rozkład.

W rozpuszczalnikach organicznych sól amonowa nie rozpuszcza się. Przy ogrzaniu do 100° sól amonowa ulega rozkładowi, to samo dotyczy roztworów wodnych soli amonowej, z których po pewnym czasie wydzielal się amonjak.

Sól srebrowa jest dosyć obszernie opisana w literaturze, jako charakterystyczna dla trójchlorofenolu. Otrzymuje się ją przez dodanie do roztworu soli rozpuszczonego $AgNO_3$. Jest to żółty charakterystyczny kłaczkowaty osad, osiadający na dnie. W wodzie trudno się rozpuszcza, w amonjaku dobrze. Na świetle, a szczególnie pod wpływem wyższych temperatur sól ciemnieje i z żółtej staje się zielono-brunatno-czarną. Rozpuszczalność:

Temperatura	% wagowy soli w roztworze
27°	0,08%
35°	rozkłada się

Dane nasze co do otrzymanej soli srebrowej nie zgadzają się z danymi literatury.

Sól miedziowa. Otrzymywanie: przy dodawaniu do roztworu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ soli potasowej trójchlorofenolu powstaje nader obficie osad czarny. Osad ten odsącza się i przemywa wielokrotnie wodą dystylowaną, aż do zaniku reakcji na SO_4 .

Kolor soli miedziowej jest czarno-bronzoowy; nie posiada ona wcale zapachu, w wodzie łatwo ulega hydrolizie, przyczem zmienia się jej barwa. Rozpuszcza się w wodzie bardzo trudno.

Temperatura	% soli w roztworze
23°	0,0178%
100°	0,024%

²²⁾ L é g e r. Bull. soc. chim. [4] 3 (1908).

Sól magnezowa może być otrzymana przy działaniu trójchlorofenolu na $Mg(OH)_2$ bądź też przez działanie roztworu soli sodowej na $MgCl_2$. Otrzymuje się drobne kryształy w postaci igiełek, rozpuszczalnych w wodzie gorącej, trudno — rozpuszczalnych w wodzie zimnej. Wobec tego mieszaninę reagującą oziębia się, kryształy się odsąca przemywa alkoholem i suszy. Jest to sól biała, drobno krystaliczna, wykazuje reakcję alkaliczną, krystalizuje z dwiema cząsteczkami wody.

W rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszcza się. Jest niezbyt trwała, przechowywana w stanie wilgotnym rozkłada się hydrolitycznie częściowo na $Mg(OH)_2$ i fenol.

Sól wapniowa otrzymana została w sposób analogiczny, jak i sól magnezowa. Wytrąca się sól biała krystaliczna; odsąca się ją i przemywa; otrzymuje się sól zupełnie białą, drobno krystaliczną o odczynie zasadowym.

W rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszcza się. Jest solą bardzo trwałą; wytrzymuje ogrzanie do 140° w ciągu kilku godzin.

Sól barowa otrzymana została przez działanie soli sodowej na $Ba(NO_3)_2$. Na zimno wydzielila się pewna ilość drobnokrystalicznej masy. Przy ogrzaniu do wrzenia i ostudzeniu wydzielił się obfity, ciężki biały osad. Sól barowa jest solą trwałą, odczyn posiada alkaliczny, w wodzie gorącej lepiej się rozpuszcza, aniżeli w zimnej. W rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszcza się.

Sól cynkowa otrzymana została dwoma sposobami, przez ogrzewanie $Zn(OH)_2$ z trójchlorofenolem, lub też działaniem $ZnCl_2$ na sól sodową trójchlorofenolu. Jest to sól biała o wyglądzie podobnym do soli magnezowej i wapniowej. Wilgotna hydrolizuje się, posiada swoisty zapach trójchlorofenolu. Odczyn posiada słabo alkaliczny. W wodzie rozpuszcza się trudno, przyczem wodne jej roztwory ulegają hydrolizie. Jeszcze prędzej następuje hydroliza przy gotowaniu. W rozpuszczalnikach organicznych nie rozpuszcza się.

Sól anilinową otrzymuje się przez

dodanie kroplami aniliny do rozpuszczonego trójchlorofenolu w benzenie. Sól krystalizuje z benzenu po dłuższym staniu. Odsąca się ją i przekrystalizowuje drugi raz z benzenu. Jest to sól o zabarwieniu żółtawem. Krystalizuje w postaci słupków żółtego koloru. Posiada lekki zapach trójchlorofenolu. Rozpuszczalność soli anilinowej w wodzie:

Temperatura	% soli w roztworze
20°	0,18%
60°	0,28%
100°	1,6%

W benzenie sól anilinowa rozpuszcza się bardzo dobrze:

Temperatura	% soli w roztworze
7°	8,08%
11°	10,5%
20°	22,9%
25°	27,9%
35°	36,6%
45°	38, %

Również dobrze rozpuszcza się sól anilinowa w oleju krakowym i błękitnym oraz w solwent-naftie.

Sól ołowiowa otrzymana została przez działanie na sól sodową trójchlorofenolu octanem ołowiu. Jest to ciężka biała sól, drobnokrystaliczna. Nie rozpuszcza się w większości możliwych odczynników. W wodzie rozpuszcza się bardzo trudno. Rozpuszczalność soli ołowiowej w wodzie:

Temperatura	% soli w roztworze
$22,5^\circ$	0,021%
$75,^\circ$	0,041%
$100,^\circ$	0,087%

Ze względu na rozpuszczalność z jednej strony, a na taniość z drugiej strony zatrzymaliśmy się na soli sodowej, jako impregnancie.

Trójchlorokrezol.

Trójchlorokrezol otrzymaliśmy przez chlorowanie suchego krezolu suchym chlorem z bomby, analogicznie jak i trójchlorofenol. Pomimo ostrożnej roboty otrzymamy produkt zawierający dużo smoly. Przeprowadziliśmy go w sól sodową, z której dalej otrzymywaliśmy czysty preparat.

Literatura: V. Walther u. Zipper²³⁾ i A. Zincke²⁴⁾ nie dawała wskazówek do otrzymywania czystego produktu.

²³⁾ J. prakt. Chem. [2] 91, 370.

²⁴⁾ Lieb. Ann. 417, 204-209.

Tablica 3.
Zestawienie rozpuszczalności rozmaitych soli trójchlorofenolu.
Solubilité dans l'eau des phénates polychlorés.

Tempera- tura Tempéra- tures	Sól sodowa Sel de sodium	Sól potasowa Sel de potassium	Sól amonowa Sel d'ammonium	Sól srebrowa Sel d'argent	Sól miedziana Sel de cuivre	Sól magnezowa Sel de magnésium	Sól wapniowa Sel de calcium	Sól barowa Sel de barium	Sól cynkowa Sel de zinc	Sól ołowiowa Sel de plomb	Sól żelazowa Sel de fer	Sól anilinowa Sel de l'aniline
0 ⁰	39,9	26,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10 ⁰	40,2	26,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20 ⁰	40,5	—	1,5	0,08	0,0178	7,22	2,3	—	0,4	0,021	0,07 ⁰ / ₀	0,18
30 ⁰	—	—	—	Rozkła- da się	—	—	2,31	—	—	—	—	—
40 ⁰	—	—	—	—	—	—	2,36	1,8	—	—	—	—
50 ⁰	42,2	—	—	—	—	—	2,41	—	—	—	—	—
60 ⁰	42,3	—	—	—	—	—	—	2,35	0,46	—	—	0,28
70 ⁰	—	—	—	—	—	—	2,46	2,8	—	—	—	—
80 ⁰	44,5	60,0	3,8	—	—	—	—	3,55	—	0,041	—	—
90 ⁰	46,1	68,8	4,8	—	—	—	2,5	3,9	—	—	—	—
100 ⁰	48,3	80,4	Rozkła- da się	—	0,024	12,66	2,57	4,3	0,5	0,087	—	1,60

Próby oczyszczania preparatu przez wytrącenie kwasem siarkowym, przeprowadzenie w sól amonową, i krystalizację nie dały lepszych wyników zarówno jak próby oczyszczania dystylacją z retorty, gdyż w tym wypadku zachodził rozkład trójchlorokrezolu. Dopiero przez dystylację z parą wodną wolnego trójchlorokrezolu, udało się otrzymać czysty krystaliczny trójchlorokrezol. Wydajność wynosiła 20% — teoretycznej.

Z określenia chloru metodą Warunis'a wynikało, że jest to chemicznie czysty trójchlorokrezol, z oznaczenia t. topnienia (46—47⁰) wynikało, że jest to meta 2-4-6 trójchlorokrezol²⁵⁾.

Sole trójchlorokrezolu.

Otrzymanie soli nie przedstawiało trudności. Działając na wolny trójchlorokrezol węglanami względnie węglanami i ługami, albo na sól sodową solą innego metalu, otrzymaliśmy i zbadaliśmy bliżej sole: sodową, potasową, amonową, cynkową, wapniową i magnezową.

Sole są krystaliczne, zabarwione: sodową na różowo, potasową na lila, amonowa lila, cynkowa na biało, wapniowa na słabo żółto, magnezowa na biało.

Sól amonowa już w temperaturze pokojowej hydrolizuje z wydzielaniem NH_3 .

Są one rozmaicie rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych.

Tablica 4

Rozpuszczalność poszczególnych soli trójchlorokrezolu w wodzie.

Solubilité dans l'eau des crésolates polychlorés.

Tempera- tura Tempéra- tures	Sól magnezowa Sel de magnésium	Sól wapniowa Sel de calcium	Sól amonowa Sel d'ammo- nium	Sól sodowa Sel de sodium	Sól potasowa Sel de potas- sium	Sól cynkowa Sel de zinc
0 ⁰	—	—	—	10,5	10,9	—
10 ⁰	—	—	—	19,15	21,3	—
20 ⁰	0,345	0,51	—	32,2	45,0	0,015
35 ⁰	0,60	—	—	34,9	—	0,025
56 ⁰	0,97	0,72	—	41,5	53,1	0,035
70 ⁰	1,0	1,28	—	43,2	63,0	0,042
100 ⁰	1,04 ⁰ / ₀	1,35 ⁰ / ₀	Rozkłada się przy odparowaniu, wy- dziela NH_3 .	55,1 ⁰ / ₀	73,1 ⁰ / ₀	0,047 ⁰ / ₀

Z tablicy 4 widzimy, że ze względu na rozpuszczalność sole sodowa i potasowa mogą mieć zastosowanie techniczne do impregnacji drzewa. Inne są albo za mało rozpuszczalne, albo też nietrwale, jak sól amonowa.

Lotność soli trójchlorokrezolu. Sól sodowa suszona przy 103⁰ w strumieniu powietrza w suszarce Ulscha, ważona co cztery godziny wykazywała stałe zmniejszenie się wagi, nawet po 30 godzinach. Sól więc jest lotna, w przeciwstawieniu do soli trójchlorofenolu.

Dwuchlorofenole i ich sole.

Wobec tego, że w technicznym trójchlorofenolu znajdują się zawsze niedochlorowane produkty, a mianowicie dwuchlorofenole, przeto zbadaliśmy własności tych

²⁵⁾ Lięb. Ann. 417. 204—205.

ostatnich z punktu widzenia ich wartości dla celów impregnacji drzewa.

Wolne dwuchlorofenole otrzymaliśmy z surowego produktu chlorowania fenolu, oczyszczając ten produkt najpierw przez dystrylację z parą wodną, następnie frakcjonując otrzymany produkt dystrylacji. W ten sposób wydzieliliśmy frakcję wrzącą w temperaturze 209—211°, co odpowiada izomerom 2-5 i 2-4 dwuchlorofenoli.

Przez działanie zasadami, otrzymaliśmy trzy sole: sodową, potasową i amonową, których rozpuszczalność w wodzie w % wagowych podajemy poniżej:

Tablica 5.
(Solubilité de dichlorophénates).

temp.	sól sodowa sel de sodium	sól potasowa de potassium	sól amonowa d'ammonium
25	60,7	59,8	0,028
35	65,0	65,7	0,037
43	68,7	69,8	0,847

Wartość grzybobójcza trójchlorofenoli.

Ustalenie wartości grzybobójczej impregnatu, jest najważniejszym sprawdzianem jego wartości technicznej dla celów impregnacji drzewa. Trwałość drzewa w warunkach jego służby technicznej jest wypadkową: odporności drzewa, zakażenia środowiska i samego drzewa, własności chemicznej i wilgoci środowiska, warunków klimatycznych, rozkładu temperatur i opadów w ciągu roku. Nietrwałość nieodpornego drzewa (np. sosnowego, bukowego, w przeciwstawieniu do odpornej twardzieli dębiny) zachodzi przy zbiegu trzech czynników: zakażenia grzybem i odpowiednich dla rozwoju grzyba wilgoci i temperatury i aeracji. Usunięcie jednego z tych czynników utrzymuje drzewo bardzo długo; na przykład przyciesia stodółek, stojących tysiącami na łąkach Polesia w tamtejszych warunkach. Drzewo zdrowe, stojące na zdrowym miejscu, trwa często parę ludzkich pokoleń, pomimo dobrych dla rozwoju grzyba warunków, jak wilgoć i ciepłota.

W suchym klimacie Egiptu nawet na otwartym powietrzu, leżące drewniane spoিদła między ciosanymi kamieniami budowli trwają po dziś dzień. Od czasów Ptolemeuszów, stoi po dziś dzień świątynia Kom Ombo, w środkowym Egipcie.

Odcięte przez wodę od dostępu powietrza, na jeziorach Szwajcarskich, palowe budowle zachowały do chwili obecnej drzewo mało zmienione, a w wiecznych lodach krain podbiegunowych drewno (jak zresztą i wszelkie ciała organiczne) trwać może tysiącolecia.

Również dają się obserwować wypadki wielkiej trwałości drewna wskutek zatrucia środowiska.

Takie wypadki spotykamy w kopalniach rudy miedziowej (naturalna impregnacja siarczanem miedzi), w kopalniach soli, torach kolejowych ułożonych w słonych, lub w słonowodnych piaskach.

Z przykładów przytoczonych widać, że tylko przy obserwacji zachowania się badanego drewna w ściśle określonych warunkach, można orzec o jego odporności lub nieodporności. Takie warunki możemy stworzyć jedynie sztucznie w pracowni *in vitro*.

Obserwujemy więc walkę badanego drzewa z koalicją jego wrogów: zakażenia, idealnych dla rozwoju zakażenia warunków wilgoci, temperatury i aeracji.

Porównując te warunki z warunkami praktyki stwierdzamy, że takie sztucznie stworzone warunki są cięższe dla drewna od warunków pracy drzewa w praktyce, czyli, że dane otrzymane w tych okolicznościach przeniesione na praktykę, będą posiadały pewien zapas bezpieczeństwa.

Metodyka więc badania odporności drzewa przeciw grzybom niszczyтелям sprowadza się: 1) Do przygotowania drewniek zaimpregnowanych określoną ilością badanego impregnantu. W tym celu bierzemy suchą zdrową biel sosnową i piłujemy ją na kawałki. Impregnujemy w autoklawie do impregnacji przystosowanym.

W tym celu pokrywemy autoklawu zaopatrujemy w kurek (gazowy) i wentyl od dętki samochodowej. Łącząc autoklaw przez kurek z pompą próżniową otrzymujemy potrzebne rozrzedzenie, tłocząc powietrze zwykłą pompą automobilową otrzymujemy potrzebne ciśnienie.

Drewnienka układamy do zlewki z danym impregnantem, przyciskamy kamykami aby nie wypłynęły na wierzch, zlewkę ustawiamy do autoklawu. Zmieniając koncentrację impregnantu, rozrzedzenie i ciśnienie

powietrza, czas trwania poszczególnych operacji, wprowadzamy do drewniek potrzebną ilość impregnantu.

Przykład: Waga drewnienka przed impregnacją 3,230 g
 „ „ „ po impregnacji 3,310 „
 Pobranie impregnantu 0,080 g

Jeżeli się ma do czynienia z impregnantem „ciągnącym na drewno”, to znaczy łączącym się z drewnem jak barwnik z włóknem, zawartość impregnatu bywa z reguły większa, niż obliczona z pobrania. Stwierdzamy to analitycznie.

Zakażenie skutecznialiśmy przez obłożenie impregnowanych drewniek kępkami rozsady grzybów niszczyteli drewna. Oczywiście, aby mieć wyniki mające zastosowanie na polu praktyki, należy obserwować zachowanie się badanego drewna wobec grzybów występujących w praktyce. Z tych to powodów Amerykanie²⁶⁾ używają jako sprawdzianu grzyba *Fomes annosus* występującego w U. S. A. nagminnie niszczytela drewna. Europejskie pracownie używają trzech grzybów: *Coniophora cerebella*, *Merulius lacrimans*, *Polyporus vaporarius*.

W pracach naszych od lat wielu korzystamy z tych trzech grzybów, dla rozmaitych powodów. *Coniophora* jest to grzyb dla trucizny najodporniejszy, stąd dawki zabójcze otrzymane dla niego będą napewno zabójcze dla innych grzybów²⁷⁾. *Merulius lacrimans*, strączek łzawy jest to złośliwy grzyb niszczący budynki, walka z nim jest na porządku dziennym w praktyce budowniczey, stąd i ważność sprawdzenia stosunku badanego antyseptyku do tego właśnie grzyba. *Polyporus vaporarius*, częsty niszczyteli wszelkiego materiału drewnianego: budynków, podkładów kolejowych, bruków drewnianych, posiada dla prób pracownianych jeszcze tę zaletę że bardzo dobrze znosi niewolę. Innymi słowy, jest to grzyb najbardziej nadający się do hodowli „doniczkowej”, mówiąc językiem amatora kwiatów pokojowych, daje stale kultury jednolite i silne, a przez to jednakowo wrażliwe na trucizny. Bowiem i w świecie grzybów jednostka silna jest odporniejsza na dawkę trucizny, niż jednostka osłabiona.

Technika badania wartości grzybobójczej.

W rezultacie wieloletniej pracy ustaliliśmy następującą technikę badania odporności drzewa nasyconego badanym antyseptykiem:

Praktyka wykazała konieczność badania w warunkach jałowych t. j. takich, w których są wyłączone wszelkie grzyby i drobnoustroje, poza badanymi.

Stąd konieczność sterylizacji badanych drewniek i korzystania z metod jałowej pracy, jak to jest wskazane w badaniach mikrobiologicznych. Jako naczynia do kultur stosujemy miseczki Petriego o wymiarach 150 na 30 mm. Miseczki te wykonuje dla nas od kilku lat huta „Niemen” ze szkła marki „Niemen” ku naszemu zadowoleniu. Taka miska zawiera dość miejsca na powietrze, tak, że grzyb nie cierpi na brak tlenu, wymiana powietrza z otaczającą atmosferą przeciwstawia się zatruciu powietrza wewnątrz miseczki.

Dla utrzymania wilgoci w miseczkach kładziemy na dno krążek celulozy (z Włocławskiej fabryki celulozy), nie bielonej lub bielonej bez różnicy.

Na celulozę czarny sączek firmy Carl Schleicher i Schüll Nr. 551 śred. 15 cm. Przeznaczeniem sączka jest stworzenie czarnego tła, na którym wyraźnie odcina się każda biała nitka grzybni. Daje to możliwość otrzymania wyraźnych fotografii.

Upřednio stwierdziliśmy doświadczalnie, że ani celuloza, ani czarny sączek nie zawierają składników dla grzybów szkodliwych i wzrostu ich nie hamują.

Dla kontroli drewnienka badane znacznialiśmy przez wypalanie numerków, względnie znaków.

Na drewnienka badane, umieszczone w wyjałowionych miseczkach Petriego, sadzimy kępki rozsady grzyba. Rozsada pochodzi z kultury na trocinach zwilżonych 5% rozczyntem sacharozy w 0,1% fosforanu amonowego, w pełni rozwoju (wiek 2 — 3-ch tygodni).

Przed posadzeniem nalewamy do miseczek tyle jałowej wody, ile może pochłonąć celuloza, zwilżając przytem i drewnienka. Po zaszczepleniu drewniek czystą kulturą grzy-

²⁶⁾ Proceedings of Wood-Preservers Association, Chicago, 1929.

²⁷⁾ A. Möller. Hausschwammforschungen.

ba, umieszczamy je w temperaturze pokojowej, obserwując je i dolewając wody w razie wysychania.

Obserwację prowadzimy w ciągu miesiąca, notując wszelkie przejawy życiowe grzyba.

Gdy grzyb rozwija się z początku na trocinach, następnie przechodzi na zaimpregnowane drewnianka, wówczas odporność badanego drewnianka jest żadna; oznaczamy ten stan życiowy grzyba znakiem + (Rycina 2).



Rycina 2: Typowy obraz niedostatecznego zabezpieczenia grzyb atakuje drewno zaimpregnowane.
Image typique de l'impregnation insuffisante, le champignon attaque le bois.

Gdy grzyb żyje na trocinach, nie przenosząc się na zaimpregnowane drewnianka, odporność badanego drewna jest dostateczna; oznaczamy ten stan grzyba znakiem 0. (Rycina 3 i 4).

Gdy grzyb nie tylko nie przechodzi na badane drewno, ale ginie na trocinach, odporność badanego drewna jest bardzo dobra; oznaczamy ten stan znakiem —.

Jeżeli będziemy posiadali szereg drewniek, zaimpregnowanych coraz to rosnącymi stężeniami badanego środka impregnacyjnego znajdziemy dwa sąsiednie stężenia, z których mniejsze nie wystarcza na zabicie grzyba, większe zaś wystarcza. Między więc temi dwoma stężeniami granicznymi znajduje się minimalne stężenie wystarczające dla zabicia danego grzyba. Nazywamy je minimalnym stężeniem grzybobójczym dla danego grzyba. Tak np. ustaliliśmy, że minimalne

stężenie grzybobójcze oleju kreozotowego w drzewie dla *Coniophory* wynosi 10%, emulsji krezoaftowej, 11% i t. d.

Opisana przez nas metoda ustalania minimalnych stężeń grzybobójczych opiera się na czynnikach identycznych z czynnikami praktyki.

1) Na grzybie niszcycielu drewna, wziętym z praktyki.

2) Na podłożu-drewnie impregnowanem, również wziętym z praktyki. Dużą masę drewna impregnowanego zakazamy kępką grzybni. Warunki te odpowiadają ściśle ułożeniu nowego zaimpregnowanego podkładu w stare zagrzybione torowisko, względnie zakopanie nowego słupa telegraficznego na zagrzybione miejsce po starym słupie. Warunki zaś wilgoci, temperatury, aeracji odpowiadają najdogodniejszym dla grzybów, a najmniej sprzyjającym trwałości drewna.

To więc przeświadczenie i dogodności naszej metody pozwala nam polecić ją kolegom po fachu.

Metoda nasza jest podobna przedewszystkim do oficjalnej metody włoskiej. Różnica polega na używaniu we Włoszech zamiast celulozy piasku i niestosowania czarnego podłoża. Piasek jest mniej dogodny jako ciało sypkie i brudzące miseczki Petriego i nie posiadający wszędzie jednolitej włoskowatości. Zalety czarnego podłoża omawialiśmy.

Podobną jest również metoda Zakładu Botaniki Technicznej Politechniki w Delft. Jako naczynia do kultury służą tam duże eksikatorы zamknięte szczelnie. Przez eksikatorы przesysa się strumień jałowego powietrza²⁸⁾. Metoda to bezwzględnie precyzyjna, jednak ze względu na kosztowność urządzeń nie nadająca się do badań w szerszym zakresie.

Prócz opisanych metod praktyka rozmaitych pracowni badawczych wprowadziła szereg innych metod, mniej lub więcej nadających się do krytyki. Tak więc laboratorja niemieckie stosują metodę, którą dalej będziemy nazywali „berlińską”²⁹⁾. Metoda polega na tem, że grzyb hodujemy w płaskiej kolbie Soyki na pożywce sztucznej. Do kolby z rozwiniętą grzybnią wkłada się badane

²⁸⁾ J. Ph. Pfeiffer. Do Houtsoorten van Suriname. Amsterdam 1926, a także; Inżynier Kolejowy Nr. 4. 1929.

²⁹⁾ A. Möller. Hausschwamforschungen Jena, 1912.

drewienka. Obserwujemy, czy i w jaki sposób grzybnia obrośnie drewnienka, dalej czy po pewnym czasie (6 tygodni i wzwyż) zauważy się ubytek wagi drewnienek wskutek działania grzyba. Jeżeli przeprowadzimy porównanie warunków, w jakich znajduje się to badane drewno: stwierdzimy, że odpowiadało to położenie zgoła nierealnemu wypadkowi, ułożenia świeżego drewna na masę wyrosniętej grzybnii. Dalej słabą stroną omawianej metody jest nierównomierne zwilżanie drzewa, zła wentylacja w kolbie, pozwalająca na zatrucie atmosfery. Ponieważ jednak metoda ta jest metodą konwencyjną niemieckich nasycalni drzewa, przeto dla porównania ustaliliśmy dane i według tej metody.

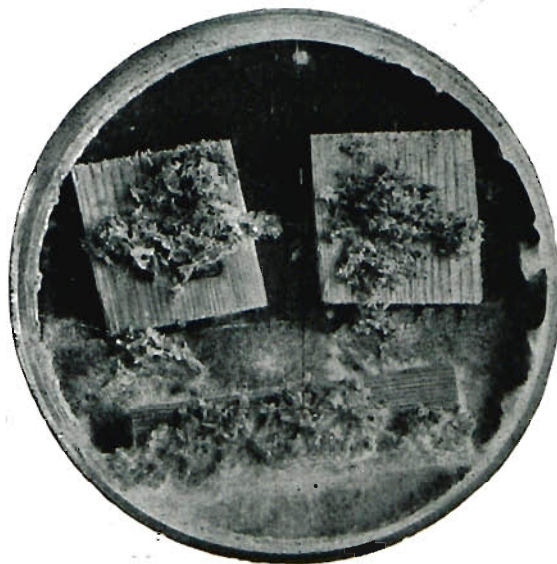
Jeszcze dalej odbiega od warunków praktyki metoda stosowana przez laboratorja U. S. A.³⁰⁾. Metoda ta polega na tem, że grzyb sadzimy wprost na zatrute podłoże sztuczne. Podłoże sztuczne, więc np. brzezka piwna z dodatkiem ekstraktu drożdżowego lub mięsnego, zestalona żelatyną lub agarem, zostaje zatrute w poszczególnych porcjach różnymi dawkami badanego środka grzybobójczego i rozlane do miseczek Petriego. Na te zatrute pożywki wysadza się rozsady grzybów niszczących drewno i obserwuje się ich zachowanie. Można zaobserwować bujny wzrost na pożywce niezatrutej, co raz to słabszy rozwój w miarę wzrostu stężenia środka grzybobójczego, wreszcie przy pewnym stężeniu śmierć grzyba. W ten sposób możemy ustalić minimalne stężenie grzybobójcze dla danego środka, ale z zastrzeżeniem, że nie w drewnie, lecz w pożywce sztucznej. I to jest zasadniczy słaby punkt tej metody. Další słaby punkt stanowi zmienność koncentracji środka grzybobójczego w czasie trwania doświadczenia blisko kilku tygodni. Pożywka wysycha, wskutek czego stężenie środka grzybobójczego wzrasta w stosunku do stężenia w początkach doświadczenia.

Niektóre jednak laboratorja, pracujące nad zagadnieniem konserwacji drzewa, korzystają z tej metody, naprz. Laboratorium Badawcze przy Departamencie Leśnym w Madison (Ameryka) prowadzi badania tą metodą³¹⁾.

Metodą najbardziej odbiegającą od warunków praktyki, jest sprawdzenie siły grzybobójczej nie za pomocą grzybów drzewnych, lecz stosując pleśń. Metodę tę spotykaliśmy w niektórych laboratorjach austriackich i włoskich. Ma ona swoją dobrą stronę: prostotę wykonania, lecz z góry możemy twierdzić, że osiągnięte stąd wyniki nie zgodzą się z wynikami niszczenia drzewa przez grzyby drzewne w praktyce³²⁾.

W badaniach dla określenia minimum stężenia grzybobójczego solami trójchlorofenoli, stosowana była metoda zakładowa i berlińska. W tym celu drewnienka sosnowe, wycięte z bieli, nasyrane były przy zastosowaniu próżni i ciśnienia w małym kociołku impregnacyjnym następującymi stężeniami soli trójchlorofenolów: 0,2%; 0,3%; 0,4%; 0,5%; 0,6%; 0,7%; 0,01%; 0,03%; 0,05%; 0,07%; 0,09%; 0,1%.

Badania przeprowadzone były z grzybami drzewnymi następującymi: *Merulius*, *Coniophora*, *Polyporus* i dały wyniki następujące: Minimalne stężenie grzybobójcze dla soli sodowej trójchlorofenolu wynosi: *Merulius* 0,05 — 0,07, *Coniophora* 0,1 — 0,2, *Polyporus* 0,03 — 0,05.



Rysunek 3. Drzewo zaimpregnowane 0,1% trójchlorofenolanu sodowego. *Coniophora cerebella*. Bois injecté à 0,1% de trichlorphénate de sodium.

Na dole drewno nieimpregnowane uległo grzybowi.

Badania na antyseptyczność soli anilinowej trójchlorofenolu przeprowadzono metodą Z. T. F. P. S. Stosowano grzyby nastę-

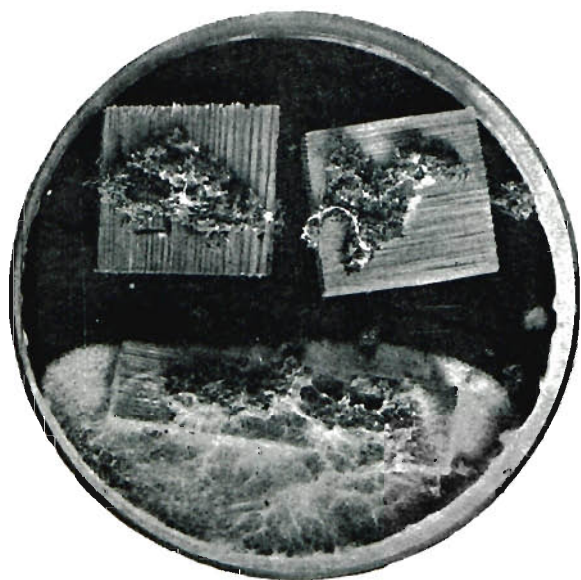
³⁰⁾ Proceeding of Wood Preserves Association.

³¹⁾ Richards. Proceeding of Wood Preservers Association 127, (1923).

³²⁾ B. Malenković. Holzkonservierung im Hochbaue, str. 156.

dujące: *Lenlinus squamosus*, *Merulius lac.*, *Polyporus vap.*, *Coniophora cereb.* Solą anilinową aktywowano olej krakowcy, który w rozcieńczeniu 30,0% jeszcze nie okazał własności antyseptycznych. Dodatek 0,1% soli anilinowej trójchlorofenolu był dostateczny dla zabicia wszystkich czterech grzybów.

Jak widzimy grzyb *Coniophora* jest najbardziej oporny na działanie soli trójchlorofenolu, *Merulius* i *Polyporus* wymagają daleko mniejszych stężeń w drewnie, ażeby zginąć.



Rysunek 4. Te same warunki. *Polyporus vaporarius*.
Conditions identiques.

Dla soli sodowej przeprowadzono również badania metodą berlińską (patrz wyżej). W celu sprawdzenia przydatności innych soli do celów impregnacji zbadano własności grzybobójcze następujących soli: sodowej, barowej i cynkowej. Minimalne stężenia grzybobójcze tych soli wynoszą:

Grzyby: *Champignons*:
Merulius Coniophora Polyporus.
Concentrations minima fungicides

Dla soli sodowej <i>Sel de sodium</i>	0,5-0,6%	0,9-1,0%	0,4-0,5%
Dla soli barowej <i>Sel de barium</i>	>0,1%	0,7%	0,5%
Dla soli cynkowej <i>Sel du zinc</i>	<0,1%	0,4%	0,1%

Jak z tego zestawienia widać, sól sodowa posiada najwyższe własności antyseptyczne, z tego też względu, oraz z racji swej tanioci nadaje się doskonale jako środek impregacyjny, wobec tego dalsze badania prowadzone były nad solą sodową.

Sole cynkowa i barowa zaciekały nas z tego względu że posiadają one po dwa jony trujące, więc można było tu oczekiwać wielkiej aktywności. Otrzymane jednak przez nas powyższe wyniki wskazują, iż aktywność tych soli jest mniejszą, niż aktywność soli sodowej o jednym tylko aktywnym anionie. Widocznie zachodzi tu wypadek większej dysocjacji elektrolitycznej w soli sodowej, niż soli cynkowej i barowej.

Analogiczny wypadek przedstawia niedysocjowany i wskutek tego nieaktywny cyjanek rtęci, posiadający oba wysoce trujące jony.

Dla zobrazowania aktywności trójchlorofenolu przytaczamy tabliczkę porównawczą minimalnych stężeń antyseptyków określonych przez nas dwiema metodami: zakładową i berlińską (tablica 6).

Badania nad wymywalnością soli trójchlorofenolu.

Nawet gdy dany antyseptyk posiadać będzie bardzo silne własności grzybobójcze, nie będzie nadawał się jako środek impregacyjny dla drewna leżącego na powietrzu, o ile

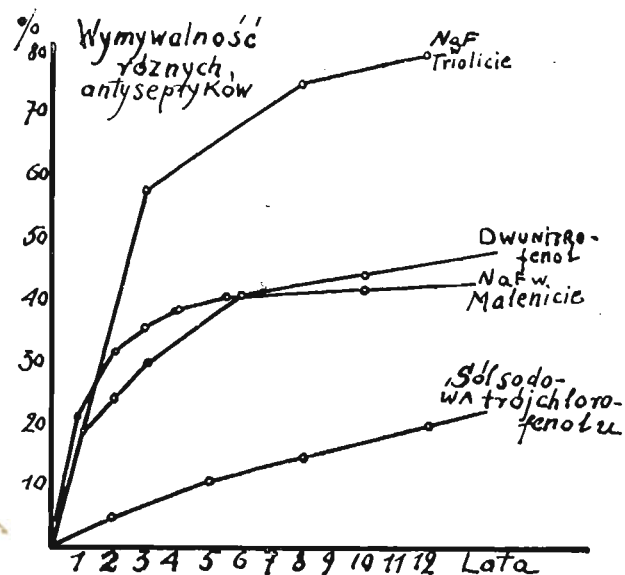
Tablica 6.
GRANICZNE STĘŻENIA BADANYCH ANTYSEPTYKÓW

Antyseptyk Fungicide	<i>Coniophora cerebella</i>		<i>Polyporus vaporarius</i>		<i>Merulius lacrymans</i>	
	Metoda — Méthode		Metoda — Méthode		Metoda — Méthode	
	Zakładowa des auteurs	Berlińska de Berlin	Zakładowa des auteurs	Berlińska de Berlin	Zakładowa des auteurs	Berlińska de Berlin
Trójchlorofenol <i>Trichlorphénol</i>	0,08 — 0,16	0,7 — 0,8	0,02 — 0,04	0,3 — 0,4	0,04 — 0,06	0,4 — 0,5
Triolit	0,2 — 0,4	poniżej 1%	0,2 — 0,4	poniżej 1%	0,05 — 0,1	poniżej 1%
ZnCl ₂	1,0 — 1,2	4,0 — 5,0	1,0 — 1,2	8,0 — 9,0	1,0 — 1,2	3,0 — 4,0
NaF	1,2 — 1,4	5,0 — 6,0	1,0 — 1,2	1,0 — 2,0	1,2 — 1,4	
Ol. kreosotowy <i>Huile de créosote</i>	14 — 16	8 — 10	10 — 12	4 — 6	10 — 12	
Krezonaft	14 — 16	10 — 12	14 — 16	12 — 14	14 — 16	12 — 14

jest łatwo wymywalny, gdyż w tym wypadku zawsze możnaby oczekiwać zmniejszenia się koncentracji antyseptyku poniżej minimalnego stężenia grzybobójczego. W tym celu każdy antyseptyk, który chcemy zastosować jako impregnant do uodpornienia drewna, powinien być zbadany, czy może być z drewna wymyty czy nie. Badania te w naszym zakładzie przeprowadzono w następujący sposób:

Drewnianka o wymiarze $5 \cdot 8 \cdot 1$ cm zaimpregnowana badanym antyseptykiem umieszcza się na leju, do którego wprowadza się wodę dystylowaną z naczynia ustawionego wyżej.

Na każdy cm^3 drewna znajdującego się w leju przepuszczamy w ciągu dnia roboczego $7 cm^3$ wody. Ta ilość wody odpowiada półtorarocznej ilości opadów, jakie opadają na $1 cm^3$ podkładu w ciągu roku w warunkach klimatycznych województw centralnych. Tą ilością wymywa się drewno w ciągu jednego dnia i to wylugowywanie nazywamy



Rycina 5. Wymywalność różnych antyseptyków.
Lavabilité des fungicides.

rokiem wymywania. Dopływ wody z górnego naczynia i odpływ wody z leja reguluje się w ten sposób aby ilość wody odpowiadająca rocznemu opadowi przepłukała drewno w ciągu ośmiu godzin. Odcieki zbiera się i po odpowiednim zagęszczeniu określa się z nich ilość rozpuszczonego antyseptyku.

Po dniu wymywania następuje dzień przerwy, aby stężenia w drewnie mogły się

wyrównać na drodze dyfuzji. Wymywani prowadzi się w ciągu 8—12—15 dni co nazywamy latami wymywania. W odciekach można sprawdzić, ile antyseptyku wymyło się w ciągu pierwszego roku, drugiego i t. d.

Wymywalność została określona dla następujących antyseptyków: fluorek sodu w triolicie i malenicie, nitrofenol—sól sodowa trójchlorofenolan sodowy, dwuchlorofenolan sodowy.

Załączony na rycinie 5 wykres wskazuje na zachowanie się tych impregnantów podczas wymywania. Jak z niego widać, trójchlorofenolan wymywa się bardzo trudno, po dwunastu latach wymyło się go zaledwie 20%. Wobec tego można stwierdzić, że i pod tym względem trójchlorofenolan jest impregnan-tem dobrym.

Lotność.

Ważną również cechą dla impregnantu jest jego nietotność. Wielu bardzo silnych antyseptyków nie można użyć jako impregnantów tylko z tego względu, że są zbyt lotne. Dotyczy to naprzykład fenoli. Fenole niższe posiadają bardzo silne własności antyseptyczne; jednak znaczniejsza obecność ich w oleju impregnacyjnym jest niepożądana, gdyż bardzo łatwo wyparowują.

Badania nad lotnością soli sodowej trójchlorofenolu przeprowadzono jak następuje:

Dwie próbki soli sodowej trójchlorofenolu o wadze około 3 g umieszczono w suszarce w temperaturze 105° . Ogrzewano suszarkę w ciągu 24 godzin. Straty w próbkach pokazane są w zestawieniu poniższej tabliczki:

TABLICA 7.

Zachowanie się soli sodowej trójchlorofenolu przy suszeniu
Volatilité du trichlorphénate de sodium

Próba	Czas suszenia Temps de séchage	Temperatura Température de séchage	Pierwotna waga Poids initial	Końcowa waga Poids final	Zmniejszenie wagi Perte de poids	Straty w % Perte en %	Ogólne straty Perte de poids totale	Średnia Perte de poids moyenne
1	2½ god.	105°	3,0282	3,0112	0,0170	0,56	—	0,555
2	„ „	„	2,7290	2,7140	0,0150	0,55	—	0,555
1	12½ g.	„	3,0112	2,9807	0,0305	1	1,56	1,45
2	„ „	„	2,7140	2,6925	0,0215	0,79	1,34	1,45
1	18½ g.	„	2,9807	2,9787	0,0020	0,07	1,63	1,52
2	„ „	„	2,6925	2,6900	0,0025	0,08	1,42	1,52
1	24 g.	„	2,9787	2,9782	0,0005	0,017	1,64	1,54
2	„ „	„	2,6900	2,6895	0,0005	0,018	1,43	1,54

Z zachowania się suszonych soli wnioskujemy, że przy suszeniu sól trójchlorofenolu traciła zanieczyszczenia.

Po ogrzewaniu w ciągu 12 godzin pozostałość ogrzewana w ciągu 5 godzin daje znikomą stratę poniżej 0,02%.

Wpływ wód gruntowych na trójchlorofenolan.

Pod wpływem twardych węglanowych wód gruntowych wiele impregnantów (sole miedzi, cynku) może przechodzić w połączenie nierozpuszczalne, a więc i nieaktywne węglany. Niema tego z trójchlorofenolanem. Aktywną częścią w nim jest anion $C_6H_3Cl_2$.

Anion ten mógłby zostać znieaktywowany przez odpowiedni katjon, o ile dawałby sól nierozpuszczalną. Jednak katjony wapnia i magnezu, znajdujące się w wodach gruntowych, dają, jak stwierdziliśmy, sole rozpuszczalne. Nie zachodzi przeto obawa znieaktywowania trójchlorofenoli przez twarde wody.

Stosunek do żelaza.

Trójchlorofenolany w roztworze wykazują reakcję alkaliczną, nie przechodzą też w pseudokwasy, w roztworze nie działają więc na żelazo; czyli roztworami trójchlorofenolanów można nasycać w żelaznych kotłach impregnacyjnych. Żadne części żelazne, z jakimi się styka drzewo zaimpregnowane podczas swjej pracy, nie ulegają zniszczeniu, a przez to i tkanka drzewna, znajdująca się w pobliżu części żelaznych, nie psuje się pod wpływem soli żelaza.

Palność.

Trójchlorofenolany są niepalne. Nie zapalają się nawet w przypadku, gdy się je, ogrzane silnie za pomocą palnika Bunzena, dotknie płomieniem gazowym.

Własności antyseptyczne dwuchlorofenoli i trójchlorokrezoli.

Ze względu na dobrą rozpuszczalność i taniłość, do badań biologicznych wzięliśmy sól sodową dwuchlorofenolu. Badania przeprowadzone były dwiema metodami: 1) Opracowaną przez Zakład T. F. i P. S. 2) metodą berlińską. Do badań użyto następujących grzybów niszczyli drzewa: 1) *Coniophora cerebella* 2) *Polyporus vaporarius* 3) *Merulius lacrimans*.

Najniższe stężenie grzybobójcze dla wszystkich trzech grzybów, określone metodą ber-

lińską wyniosło 2,0%; zaś metodą Zakładową 0,3%. Wymywalność dwuchlorofenolanu z drzewa zaimpregnowanego w ciągu 12 lat wyniosła 19,2%, oto tabliczka procentowego wymycia dwuchlorofenolanu sodowego:

Lata wymyw.	1	3—4	8—10	11—12
% wymycia	5,8	7,0	3,71	0,70

Stwierdzamy, że dwuchlorofenole są znacznie słabszymi antyseptykami przeciwko grzybom niszczytelom drewna, aniżeli trójchlorofenole.

Badania na antyseptyczność soli sodowej trójchlorokrezolu przeprowadzone były metodą opracowaną przez Z. T. F. P. S., stosowano drzewo sosnowe impregnowane pełną impregnacją i przez jednokrotne malowanie. Najniższe stężenie grzybobójcze dla wszystkich trzech stosowanych grzybów (*Coniophora cerebella*, *Merulius lacrimans* i *Polyporus vaporarius*) wyniosło dla drzewa impregnowanego pełną impregnacją 0,5% rozcienienia, dla drzewa raz malowanego 5,0% (9,41 g na 1 m²).

Widzimy więc, że trójchlorokrezole są słabszymi antyseptykami, aniżeli trójchlorofenole. Nie zgadza się to z danymi literatury, że wprowadzenie grupy metylowej zwiększa antyseptyczność związku.

Zastosowanie trójchlorofenolu do celów impregnacji drzewa stanowi treść patentów: polskiego Nr. 7223, belgijskiego Nr. 342738, włoskiego Nr. 266832, angielskiego Nr. 296332, francuskiego Nr. 634106 i niemieckiego zgłoszenia I. 30907.

Preparaty trójchlorofenolowe do celów impregnacji drzewa są fabrykowane przez firmę „Związek Koksowni, sp. z o. o. Katowice, ul. Powstańców 50“ i sprzedawane pod nazwą „Lalit“.

Streszczenie.

Praca ta miała na celu wszechstronne zbadanie przydatności wielochlorofenoli do impregnacji drzewa.

Poza skąpymi wiadomościami w literaturze chemicznej i biologicznej o właściwości chemicznej chlorofenoli, szczególnie jednochlorofenoli i jednochlorokrezoli i niektórych ich soli i przydatności ich do dezynfekcji

szczególnie zbóż, literatura nie podaje o ich aktywności w stosunku do grzybów drzewnych.

Praca Zakładu sprowadziła się do następujących punktów:

1) Zbadania własności chemicznych dwuchlorofenoli, trójklorofenoli i trójklorokrezoli, oraz ich soli.

2) Opracowania techniki badania siły grzybobójczej różnych antyseptyków używanych do impregnacji drzewa.

3) Zbadania antyseptyczności wyżej wymienionych chlorofenoli w stosunku do grzybów drzewnych.

4) Porównania wymywalności różnych antyseptyków z wymywalnością trójklorofenolanu sodowego, lotności tego ostatniego, stosunku jego do wód twardych i żelaza,

Badania te ustaliły, że najbardziej nadającym się do impregnacji drzewa jest trójklorofenolan sodowy. Stwierdzono, że jest on najbardziej aktywnym antyseptykiem przeciwko grzybom drzewnym oraz najłań-

szym środkiem impregnacyjnym w stosunku do grzybów drzewnych.

WARSZAWA — POLITECHNIKA.

Zakład Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych. Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa.

R E S U M É.

A part quelques notes sur les propriétés chimiques des chlorphénols (des monochlorphénols et monochlorcrésols notamment, ainsi que certains sels de ces substances) et sur leur application à la désinfection des blés la littérature chimique et biologique ne mentionne pas ces corps. On ne trouve pas de renseignements sur leur propriétés fungicides.

Les auteurs ont poursuivi l'étude du problème de l'application des polychlorphénols à l'imprégnation du bois.

On a limité les recherches à:

1. L'étude des propriétés chimiques des di- et trichlorphénols, ainsi que de leurs sels.
2. La mise au point d'une méthode de contrôle du pouvoir fungicide des divers imprégnants du bois.
3. L'étude du pouvoir fungicide des chlorphénols cités.

4. La comparaison de la lavabilité des imprégnants employés d'habitude avec celle du trichlorphénate de sodium. La détermination de la volatilité, ainsi que de la stabilité en présence d'eaux dures (spécialement en présence de Ca^{++} et Fe^{+++}).

Il résulte de ces études que les polychlorphénates doivent être reconnus comme imprégnants fungicides excellents, non lavables et d'un emploi peu coûteux.

VARSOVIE — ECOLE POLYTECHNIQUE.

Institut de la Technologie des Fermentations. Institut de la grande Industrie Chimique Organique.

Katalityczna hydrogenacja węglowodorów i olejów naftowych.

L'hydrogenation catalytique des hydrocarbures et huiles minerales.

ANTONI SZAYNA.

Laboratorium Technologji Nafty Politechniki Lwowskiej.

Problem hydrogenacji węgla, olejów naftowych i smoly węglowej jest od kilku lat, ze względu na jego znaczenie dla produkcji paliwa motorowego i olejów smarowych, żywo omawiany w literaturze chemicznej. Zasługi pionierskie położone na tem polu przez Berthelota, Sabatiera, Ipatiewa i Bergiusa były wielokrotnie wyliczane w licznych publikacjach. Z późniejszych prac należy wymienić pracę Watermana i Perquin'a o hydrowaniu parafiny¹⁾, liczne prace Ipatiewa i jego współpracowników²⁾ nad zachowaniem się różnych węglowodo-

rów w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia w atmosferze wodoru. Kling i Florentin³⁾ w swych publikacjach opracowali hydrowanie naftalinu i antracenu. Hofmann i Lang⁴⁾ dali także przegląd hydrogenacji kilku węglowodorów aromatycznych, naftenowych i nienasyconych. Kiss⁵⁾ ujmuje w formę matematyczną rozpad parafiny w zależności od temperatury i tlumaczy początkowe opóźnienie rozpadu efektem Poynting'a.

Pod koniec obecnej pracy ukazała się publikacja H. Tropsch'a⁶⁾ o katalitycznym hydrowaniu krezolu, oleju gazowego

¹⁾ J. Inst. Petroleum Tech. 11, 36 (1925).

²⁾ Ipatiew, Ber. 60, 1963 (1927).

Orłow, Ber. 60, 1950 (1927).

Ipatiew, Orłow i Biełopolskij, Brennstoff Chem. 10, 346 (1929).

Orłow i Lichaczew, Ber. 63, 2179 (1930).

³⁾ Bull. 41, 864 (1927) i tamże 42, 920 (1927).

⁴⁾ Brennstoff Chem. 10, 203 (1929).

⁵⁾ Ind. Eng. Chem. 23, 315 (1931).

⁶⁾ Fuel. 11, 61 (1932).