

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

**Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego w Polsce**

oraz

Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w Polsce

Tymczasowy Komitet Redakcyjny: **Błasiak Eugeniusz, Bobrownicki Włodzimierz, Hawliczek Józef, Joszt Adolf, Kluczycki Kazimierz, Leśnianski Wacław, Pukas Tadeusz, Szafnicki Józef, Wnęk Mieczysław.**

PROF. DR INŻ. TADEUSZ URBAŃSKI
Politechnika, Warszawa.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ

Warszawa

Pl. Jedności Robotniczej 1

Postępy chemii i technologii organicznej w okresie wojny od 1939 do 1945 r.

Les progrès de chimie et de la technologie organique au cours de la guerre 1939—1945.

(Referat, wygłoszony na posiedzeniu plenarnym I. Zjazdu Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Gliwicach dnia 7 września 1946 r.).

TECHNIKA LABORATORYJNA I FABRYCZNA.

Gdy przeglądamy opisy procesów chemicznych w nowoczesnej literaturze, uderza nas przede wszystkim, jako cecha charakterystyczna nadzwyczaj szerokie stosowanie katalizatorów wszelkiego rodzaju i aparatury wysokociśnieniowej. Możemy powiedzieć, że współczesna chemia wkroczyła w epokę katalizatorów, których pracę wspiera wysokie ciśnienie w autoklawie. Istotnie zastosowanie ciśnienia np. 250 atm jest w krajach o wysokiej postawionej technice, jak w Wielkiej Brytanii, Niemczech, Stanach Zjednoczonych i Związku Radzieckim, niemal tak szeroko stosowane, jak np. zwykle gotowanie z chłodnicą zwrotną.

Jedną z cech współczesnych katalizatorów jest selektywność ich działania. Używane są one do przeprowadzenia tylko ściśle określonych typów reakcji. Tak więc I. G. Farbenindustrie posiada ponad 10.000 rozmaitych kon-taktów, z których każdy ma lub miał jakieś

zastosowanie. Np. katalizator z tlenku miedzi i tlenku kobaltu używany jest w fabryce I. G. w Hüls do otrzymywania acetofenonu przez utlenienie etylobenzenu (wzór 1).

Do pewnych rodzajów redukcji, np. redukcji grupy karbonylowej do alkoholowej drugorzędowej stosuje się kontakt z tlenku miedzi i chromu.

W Niemczech i w Stanach Zjednoczonych coraz szersze zastosowanie zdobywa sobie fluor boru jako katalizator wielu reakcji. Jest on szczególnie ceniony, gdyż jako gaz może być łatwo usunięty z produktów działania. Oto wykaz kilku rodzajów reakcji, do których BF_3 może być zastosowany:

1) Reakcja Friedela i Craftsa (zamiast AlCl_3);

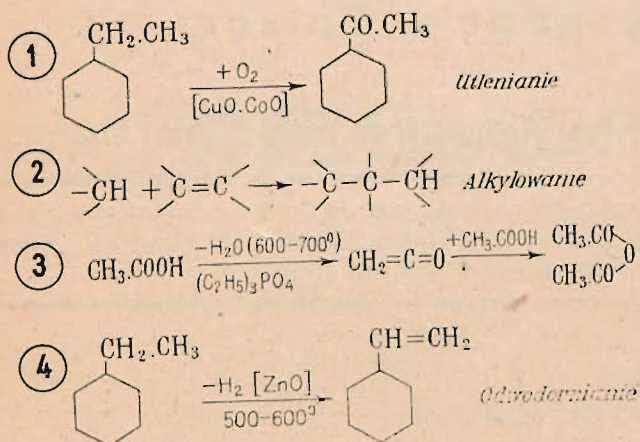
2) Reakcja alkylowania (wzór 2);

3) Polimeryzacja olefin, np. izobutyleny, w temp. -100° na substancję o wielkiej cząsteczce;

4) Reakcja przyłączenia wody do acetyleny na aldehyd octowy przebiega pod wpływem katalizatora rtęciowego w obecności BF_3 zamiast H_2SO_4 .

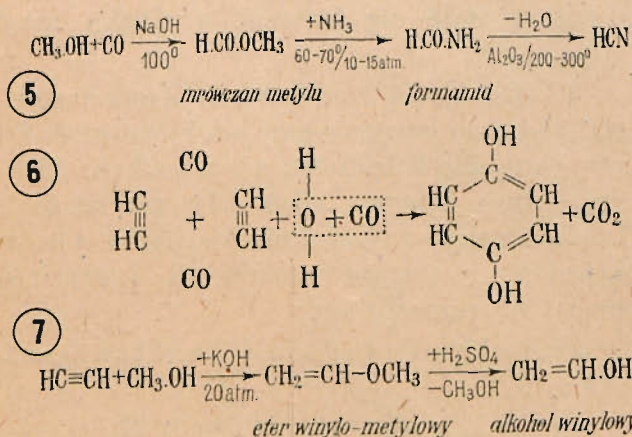
Bardzo ciekawym katalizatorem odwadniającym jest fosforan etylu $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}_4$, dzięki któremu Niemcy zrealizowali w skali przemys-

słowej nową reakcję otrzymywania bezwodnika octowego z kwasu octowego. W pierwszym stadium zachodzi odwodnienie kwasu octowego na keten, który łączy się w stosunku 1 mol na 1 mol z kwasem octowym, dając bezwodnik (wzór 3).



Szerokie zastosowanie mają kontakty odwodniające, z których najpospolitszym jest tlenek cynku. Tą drogą otrzymuje się np. styren z etylobenzenu (wzór 4).

Dzięki doborowi odpowiednich kontaktów i innych warunków reakcji możliwe się stało praktyczne zrealizowanie takich reakcji, które dotychczas miały znaczenie wyłącznie teoretyczne. Np. w fabryce I. G. w Oppau stosowano szereg przemian podanych w wzorze (5), jako dość niezwykłą metodę otrzymywania etjanowodoru.



Dzięki doborowi odpowiednich katalizatorów W. Reppe (I. G., Ludwigshafen) dokonał syntezy hydrochinonu z acetylenem, tlenku węgla i wody, w myśl schematu, podanego w wzorze (6).

Nowością jest dokonana przez W. Reppego synteza aldehydu octowego z acetylenem bez użycia rtęci jako katalizatora w drodze przemian, ujętych w załączonym schemacie (7).

Alkohol winylowy izomeryzuje się natychmiast na aldehyd octowy. Wydajność (w skali półtechnicznej) wynosi 96% teorii.

W laboratoriach badawczych i analitycznych coraz większe prawa obywatelstwa uzyskują metody wyodrębniania substancji lub rozdzielania składników drogą selektywnej adsorpcji (t. zw. analiza chromatograficzna). Tą drogą udaje się wyodrębnić wciąż nowe składniki smoły węglowej o wielu skondensowanych pierścieniach. Przez użycie optycznie czynnych adsorbentów (np. $\text{Cr en}_3\text{Cl}_3$) udało się rozdzielić mieszaninę izomerów optycznych na składniki optycznie czynne. Również szerokie zastosowanie znalazły indykatory adsorpcyjne w analizie miareczkowej. Ostatnio metody adsorpcyjne wyszły jednak poza ramy laboratorium i znalazły zastosowanie w przemyśle — nie do odbarwiania i oczyszczania substancji, co jest rzeczą od dawna znaną — ale do wyodrębniania samego produktu z jego roztworów. Mianowicie stosując węgiel aktywowany lub tlenek glinu wyciąga się penicylinę z roztworów, w których znajduje się ta niezwykła substancja. Następnie penicylinę wymywa się z adsorbentu za pomocą odpowiedniego rozpuszczalnika.

REAKCJE BEZPOŚREDNIE.

Szerokie stosowanie katalizatorów i wysokich ciśnień umożliwia dokonanie w skali przemysłowej szeregu reakcji bezpośrednich, takich, które dotychczas miały zastosowanie bardzo ograniczone, lub też takich, które stanowią zupełnie nowość. Do takich reakcji należy: 1) winylowanie, 2) etenylowanie, 3) karboksylowanie, 4) karbonylowanie.

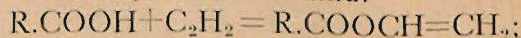
1) Winylowanie.

Reakcja ta jest wykonywana za pomocą acetyleny pod ciśnieniem, zazwyczaj w obecności katalizatorów, a więc np.:

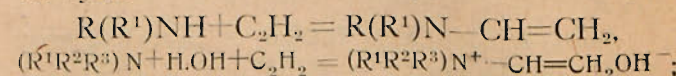
a) winylowanie alkoholi na etery winylowe, w obecności katalizatorów alkalicznych:



b) winylowanie kwasów na estry winylowe, w obecności cynku lub kadmu:



c) winylowanie amin drugo- lub trzeciorzędowych:

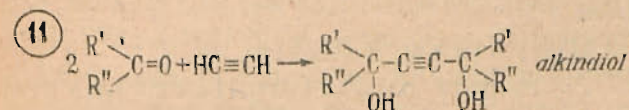
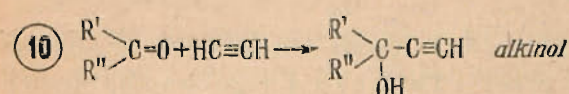
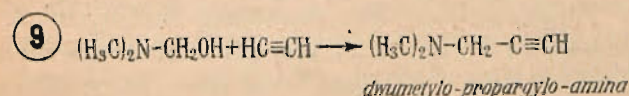
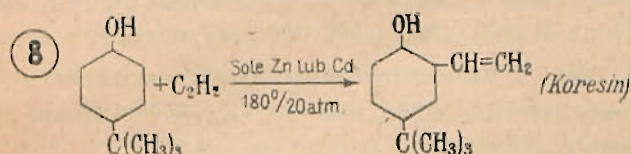


d) winylowanie fenoli, np. p-izobutylofenolu wobec soli Zn lub Cd, albo organicznych zasad azotowych, według schematu (8) do t. zw. „Kosresinu“.

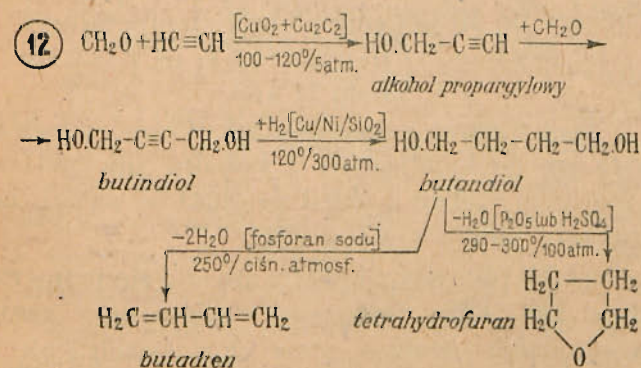
Wszystkie te reakcje mają zastosowanie praktyczne, gdyż tworzą monomery związków winylowych, które następnie podlegają polimeryzacji.

2) Etenylowanie.

Jest to reakcja, znaleziona po raz pierwszy w r. 1937 przez W. R. Reppe'go. Reakcji tej podlegają szczególnie łatwo alkoholoaminy, aminy, aldehydy i ketony pod wpływem działania acetyleny w obecności acetylenków, jako katalizatorów (wzór 9).



Szczególnie ważna jest reakcja aldehydów i ketonów (wzory 10 i 11). Substancje tych typów, alkinole i alkindiole, dotychczas można było otrzymać tylko reakcją Grignard'a. Reppe zrealizował z pomocą tej reakcji nową syntezę butandiolu, a stąd butadienu i kauczuku syntetycznego. Wyszedł on z formaldehydu i acetyleny, jak to uwidoczono w schemacie (12). Tą drogą I. G. Ludwigshafen wyprodu-



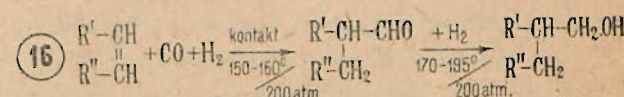
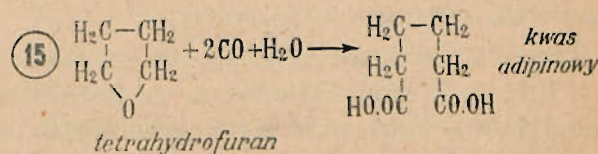
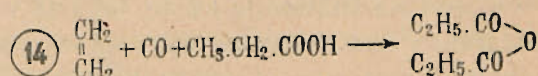
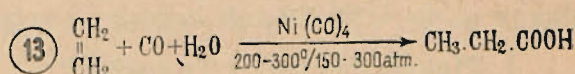
kowało w r. 1941 24.000 ton kauczuku syntetycznego. Reakcja odwadniania butandiolu może być prowadzona tak, że powstaje tetrahydrofuran — substancja wyjściowa do wielu syntez (np. kwasu adipinowego, patrz niżej).

3) Karboksylowanie.

Reakcja ta polega na przyłączaniu tlenu węgla w miejscu podwójnego wiązania pod wpływem katalizatorów takich, jak karbonylki, np. karbonylek niklu (w Niemczech), albo bez katalizatorów pod wysokim ciśnieniem (Stany Zjednoczone). W przypadku stosowania karbonylków, odgrywają one głównie rolę przenośników CO. Ogólny schemat procesu można przedstawić równaniem:



Etylen z tlenkiem węgla i wodą daje więc kwas propionowy (wzór 13).



Reakcja ta może służyć do otrzymywania bezwodników kwasowych (14).

Podobnie karboksylowanie przebiega, gdy tlenek węgla działa na związki o charakterze eterów. Tetrahydrofuran daje w tych warunkach kwas adipinowy (wzór 15).

4) Karbonylowanie.

Szeroko stosowany był w Niemczech t. zw. proces „Oxo”, polegający na wytwarzaniu aldehydów z olefin i tlenu węgla oraz wodoru.

Reakcja przebiega pod ciśnieniem ok. 200 atm w obecności kontaktów z kobaltu, tlenku toru i tlenku magnezu (wzór 16). Powstające aldehydy służyły do otrzymywania alkoholi o większej cząsteczce, które przez sulfonowanie dają środki zwilżające do włókiennictwa. W jednej tylko fabryce „Ruhrchemie” w Oberhausen Holden wyrabiano w r. 1942 do 300 t miesięcznie tego artykułu.

NOWOCZESNE METODY CHEMICZNEGO PRZEROBU WĘGLA.

W przewidywaniu olbrzymiego zużycia paliwa w przyszłej wojnie lotniczo-pancernej Niemcy rozbudowały przed wojną olbrzymie zakłady produkujące benzynę syntetyczną

z węgla. W czasie do 1941 r. powstało 9 fabryk, pracujących metodą Fischera i Tropscha. Produkowały one razem 740.000 t paliwa rocznie. W 1941 r. rząd Rzeszy postanowił jednak nie budować nowych fabryk tego rodzaju, gdyż uważano je za niezbyt ekonomiczne: z 5 kg koksu otrzymywano tylko 1 kg benzyny syntetycznej.

Pod tym względem metody I. G. Farbenindustrie były ekonomiczniejsze, dając ok. 1 kg benzyny z 2 kg węgla. Toteż fabryki, pracujące tą metodą, budowano do końca wojny. Do 1944 roku powstało 18 fabryk bezpośredniego uwodorniania węgla, które według planów miały produkować do 4.000.000 ton benzyny rocznie.

I. Metoda Fischera i Tropscha.

Ze względu na znaczenie i rolę, jaką ta metoda odegrała i może jeszcze odegrać w przemyśle chemicznym, nie od rzeczy będzie zapoznanie się z historią jej rozwoju.

Przemysł węglowy niemiecki zwrócił się w r. 1912 do Franza Fischera, profesora Politechniki w Charlottenburgu, proponując mu rozpoczęcie prac nad nowym wykorzystaniem węgla kamiennego, jako surowca chemicznego. W tym celu został stworzony „Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung” w Mülheim (Ruhr), którego budowę ukończono w r. 1914. Jego dyrektorem od początku istnienia do 1943 r. był Franz Fischer, a od 1943 r. Karl Ziegler. Głównymi współpracownikami Fischera byli: H. Tropsch (1921—1928) i Pichler (1927—1943).

Zasadą metody stało się odgazowanie węgla w generatorach na gaz wodny, jako pierwsze stadium przeróbki węgla. Utworzonych tą drogą wodoru i tlenku węgla używa się następnie do otrzymania dalszych produktów. Przez dobór warunków reakcji, a głównie kontaktów, otrzymuje się dużą różnorodność wytworów. Oto najważniejsze etapy pracy Fischera i jego współpracowników:

1922 — ukończono opracowanie pierwszej metody (Fischer i Tropsch) otrzymywania produktu (t. zw. „Synthol”), składającego się ze związków, zawierających tlen, na katalizatorze z żelaza, kobaltu i niklu, pod ciśnieniem 100 atm.

1923 — Przez dalsze uwodornienie „Syntholu” otrzymano „Synthan”, składający się wyłącznie z węglowodorów.

1925 — Otrzymanie bezpośrednio benzyny, utworzonej z węglowodorów nasyconych i ole-

fin, pod ciśnieniem atmosferycznym na kontakcie z żelaza, kobaltu i niklu, pod nazwą „Synthin” (Fischer i Tropsch).

1936 — Otrzymanie benzyny praktycznie wolnej od olefinów przez reakcję w 5—20 atm. na kontakcie kobaltowym (Fischer i Pichler).

1937 — Otrzymanie benzyny z dużą ilością olefin w sposób podobny, jak poprzednio, lecz na kontakcie żelaznym.

1938 — Otrzymanie stałej parafiny o wysokiej temp. topnienia, w drodze reakcji pod ciśnieniem 100 atm. na kontakcie rubidowym.

1942 — Otrzymywanie węglowodorów aromatycznych, naftenowych, kwasów tłuszczowych, alkoholi.

Pierwsza fabryka, pracująca metodami Fischera i Tropscha stanęła w 1935 r. w Sterkrade-Holten; należała ona do „Ruhrchemie A. G.”.

Oto najważniejsze rodzaje syntez, opracowane przez Fischera i jego współpracowników:

1) Synteza parafin.

A. Synteza pod atmosferycznym ciśnieniem.

Gaz wodny, wzbogacony wodorem do składu $2\text{H}_2 + \text{CO}$, wprowadza się w 200° do katalizatora, mającego skład:

Co (metal)	30%,
Th O ₂ + MgO	10%,
Ziemia krzemkowa	60%.

Otrzymuje się parafiny o prostym łańcuchu, przeważnie ciekłe, pewną ilość parafin stałych i gazowych (C₃ i C₄).

Mniejsza ilość wodoru w mieszaneczce gazowej zmusza do stosowania wyższej temperatury.

B. Synteza pod ciśnieniem niskim około 11 atm.

Gaz wodny, o składzie jak wyżej, wprowadza się do katalizatora z kobaltu albo żelaza. Warunki reakcji i skład produktów zależy od rodzaju katalizatora, a więc:

a) W obecności kobaltu stosuje się temperaturę $190\text{--}200^\circ$. Powstają węglowodory nasycone ciekłe i stałe w równych ilościach i nieco olefin.

b) W obecności żelaza stosuje się temperaturę $225\text{--}240^\circ$. Produktem są węglowodory ciekłe z niewielką ilością gazu i ciał stałych. Powstaje więcej olefin, niż w przypadku stosowania kobaltu.

Wprowadzenie do katalizatora pewnej ilości alkalii (ok. 0,2%) daje większą ilość węglowodorów o krótkim łańcuchu (np. C_3 i C_4), skraca jednak życie kontaktów.

2) Synteza izo-parafin (z drugorzędowym węglem).

Używając mieszaniny wodoru i tlenku węgla w stosunku molowym $H_2:CO = 1:1,2$ prowadzi się reakcję pod ciśnieniem 300 atm., w temperaturze 450° na kontakcie z ZnO i Al_2O_3 . Głównymi produktami są: izo-butan (60–70% całości produktów) i izo-pentan (20–30%); poza tym tworzy się pewna ilość węglowodorów o większej cząsteczce, a więc C_6 , C_7 i C_8 .

Zmiany składu kontaktu przesuwają równowagę w ten sposób, że zwiększenie ilości Al_2O_3 zwiększa wydajność węglowodorów o cząsteczce mniejszej (C_3 , C_4), zaś zwiększenie ilości ZnO daje węglowodory wyższe. Obniżenie temperatury reakcji (np. do 400°) daje alkohole.

3) Synteza olefin.

Używa się gazu wodnego, w którym stosunek molowy wodoru do tlenku węgla wynosi 1:1,23. Gaz ten jest nadto rozcieńczony cokolwiek CO_2 , CH_4 i N_2 z nieskroplonej części produktów reakcji. Stosując kontakt z kobaltu, prowadzi się reakcję w dwóch etapach, najpierw w 200–210° pod ciśnieniem 10–12 atm., a w drugim stadium w 190–200° pod ciśnieniem 1 atm.

Głównym produktem są olefiny ciekłe; nadto powstaje około 10% olefin gazowych.

4) Synteza węglowodorów aromatycznych.

Reakcję między CO a H_2 prowadzi się w 475–500° pod ciśnieniem 30 atm. na tlenku chromu, jako kontakcie.

II. Metody I. G. Farbenindustrie albo Lurgi, wpływające z metody Bergiusa.

W I. G. istniał pogląd, że metody Fischera — Tropscha należy stosować nie tyle, jako źródło paliwa ciekłego, ile jako źródło surowców do dalszych syntez (np. źródło olefinów). Natomiast do syntezy paliwa ciekłego I. G. stosowało bardziej ekonomiczne metody bezpośredniego uwodornienia węgla pod wysokim ciśnieniem, zapoczątkowane przez Bergiusa. Metoda ta została po raz pierwszy zrealizowana w skali przemysłowej w fabryce w Leuna. Uwodornienie może być dokonane w jednym etapie lub dwóch albo trzech.

1) Uwodornienie pod ciśnieniem do 300 atm.

W metodzie tej zmielony wilgotny węgiel bywa mieszany z olejem ciężkim z poprzedniej operacji oraz katalizatorem, utworzonym z t. zw. „masy Bayera”, substancji odpadowej z otrzymywania glinu metalicznego. Mieszanka zawiera 44% węgla i 1,5% katalizatora. Masa Bayera składa się w 40–65% z Fe_2O_3 , 5–14% z Al_2O_3 i innych tlenków (np. tlenek talu 1–11%, ślady tlenku chromu, dwutlenku manganu). Reakcję uwodornienia prowadzi się pod ciśnieniem do 300 atm. w temperaturze 400–500°.

Produktem ciekłym jest gazolina oraz gaz, składający się z 5% propanu, 3% butanu, 8% metanu i etanu, oraz 10% $CO_2 + CO$ (procenty są podane w stosunku do węgla użytego do reakcji).

Metoda ta nadaje się do uwodornienia węgla brunatnego (reakcja w 430–490°, pod ciśnieniem 230 atm.).

2) Uwodornienie w trzech stadiach pod ciśnieniem 700 i 300 atm. w fabryce w Gelsenbergu (1943 r.).

Mieszaninę, pastę 40% węgla z olejem ciężkim i katalizatorem (1,2% $FeSO_4$, 1,5% masy Bayera, 0,3% Na_2S ; siarczek sodu dodawany jest dla usunięcia HCl , wydzielającego się w czasie reakcji), poddaje się reakcji w 480° pod ciśnieniem 700 atm.

W wyniku otrzymuje się z 15 t węgla 8 ton benzyny i 7000 m³ izo-butanu oraz olej ciężki do robienia pasty.

Olej średni jest następnie poddawany uwodornieniu w dwóch etapach:

a) najpierw ulega nasyceniu wodorem na kontakcie No. 5058, składającym się z WS_2 , w temperaturze 400° pod ciśnieniem 300 atm.;

b) nasycony tak olej poddawany jest ostatecznemu odtlenieniu i rozszczepieniu na krótsze parafiny na kontakcie No. 6434, składającym się z WS_2 na ziemi okrzemkowej, w tych samych warunkach temperatury i ciśnienia.

3) Uwodornienie w trzech etapach pod ciśnieniem 700 atm. w temperaturze 400–485°.

Metoda ta była stosowana w fabryce w Blaschowni. Używano węgla śląskiego o zawartości 3% popiołu i 80–82% C.

a) W pierwszym stadium węgiel zmieszany z masą Bayera, $FeSO_4$ oraz Na_2S i olejem ciężkim uwodornia się podobnie, jak w poprzedniej metodzie. Otrzymuje się olej ciężki, średni i benzynę.

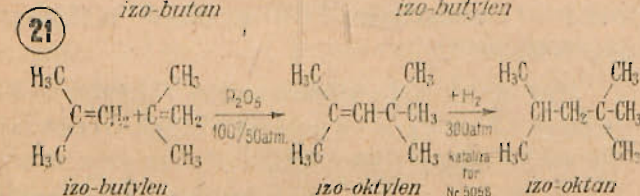
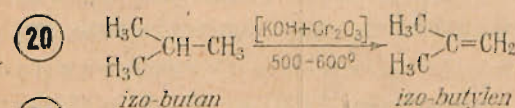
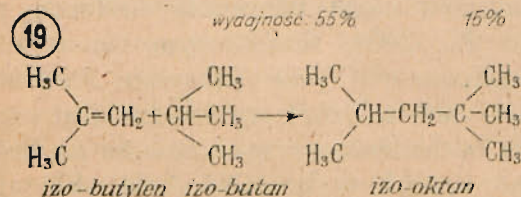
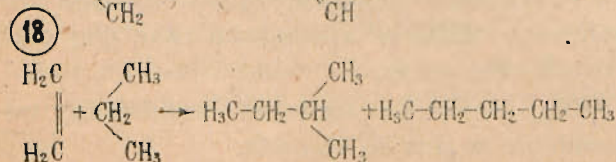
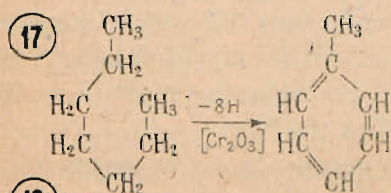
b) Olej ciężki uwodarnia się na olej średni i benzynę w obecności kontaktu No. 8376, składającego się z 25% WS_2 , 3% NiS i 72% ziemi okrzemkowej. Uwodornienie to dokonywane się w fazie ciekłej.

c) Olej średni poddawany jest uwodornieniu w fazie gazowej na kontakcie No. 5058 i 6434.

4) Proces DHD (Dehydrierung-Hoch-Druck).

Proces ten był opracowany przez I. G. do zamiany naftenów na związki aromatyczne. Katalizatorem jest 10% MoO_3 na Al_2O_3 . Stosuje się ciśnienie 30–50 atm. w temp. nieco ponad 500° . Pierwsze instalacje były uruchomione w r. 1944 na kilka miesięcy przed końcem wojny w Scholven i Leuna.

Za pomocą metody tej np. naftę wrzącą w granicach $85-180^\circ$, zawierającą 9,5% węglowodorów aromatycznych, 51,2% naftenów i 38,1% parafin zamienia się na paliwo, składające się w 66% z węglowodorów aromatycznych, 7,9% naftenów, 25,9% parafin. Liczba oktanowa wzrosła z 52,0 do 82,5.



5) Aromatyzacja gazoliny.

Metoda ta została opracowana w I. G. przed wojną i uruchomiona w dużej skali zarówno w Niemczech, jak i St. Zjednoczonych do wy-

robu toluenu z n-heptanu. Masa kontaktowa składa się z tlenku chromu lub molibdenu na tlenku glinu lub magnezu. Reakcję prowadzi się w temperaturze $480-530^\circ$ pod ciśnieniem 15 atm. (wzór 17). Fabryka „Ruhrchemie“ w Sterkrade wyrabiała tą drogą 24.000 t toluenu rocznie.

SYNTEZA IZO-OKTANU.

W Stanach Zjednoczonych i w Niemczech była uruchomiona produkcja izo-oktanu, jako najwyższej jakości paliwa do silników lotniczych.

Podstawą do tej syntezy jest praca Ipatiewa z 1935 r. nad alkilowaniem parafin za pomocą olefin, w obecności katalizatorów z kwasu fosforowego lub fluorku boru (wzór 18).

Na tej samej zasadzie oparta jest reakcja izo-butyleny z izo-butanem, dająca izo-oktan (wzór 19). Brak izo-butanu uzupełniano przez izomeryzację n-butanu w 95° przy 20 atm. wobec chlorku glinu, zaś izo-butylen otrzymywano przez odwodornienie izo-butanu na tlenku chromu (wzór 20).

Inna metoda, którą I. G. Leuna produkowała 60.000 t izo-oktanu rocznie, polegała na polimeryzacji izo-butyleny z następną redukcją (wzór 21).

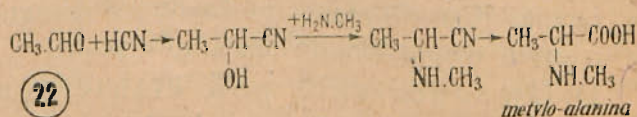
SYNTEZA ALKOHOLI.

Jak wiadomo, syntezę etanolu z CO i H_2 dokonywane się na kontakcie (katalizator 616), składającym się z 66% ZnO , 33% CrO_3 i 1% grafitu. Zalkalizowanie kontaktu przez dodanie 2% KOH daje pewną ilość wyższych alkoholi, np. 12% izo-butanolu, 2% n-propanolu obok 50–55% metanolu.

Tą drogą I. G. Leuna produkowała 1.400 t izo-butanolu miesięcznie.

Olej smarny syntetyczny był produkowany w I. G. przez polimeryzację etyleny w obecności tlenu na katalizatorze z $AlCl_3$.

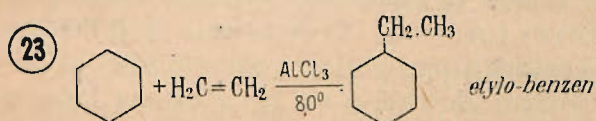
Alkazyd, metyloalanina, jest substancją szeroko stosowaną w Niemczech do usuwania siarkowodoru i dwutlenku węgla z gazów przemysłowych. 1 cm^3 30%-owego roztworu tej substancji rozpuszcza do 70 cm^3 tych gazów. Przez ogrzanie do 100° zachodzi wydzielenie gazów i regeneracja substancji. Alkazyd otrzymuje się w szeregu przejść, podanych w załączonym schemacie (22).



KAUCZUK SYNTETYCZNY.

Historia niemieckiego kauczuku syntetycznego, Buny, jest na ogół dostatecznie znana, aby trzeba było ją tu powtarzać. Wspomnę jedynie, że liczne gatunki Buny S (np. S, SS, SW, SR itp.) są kopolimerami butadienu i styrenu, przy czym najbardziej popularną metodą polimeryzacji jest metoda w emulsji wodnej wobec nadsiarczanu amonu jako katalizatora (na 100 cz. butadienu i styrenu przypada 150 do 180 cz. wody i ok. 0,2 cz. nadsiarczanu). Polimerizacja trwa 30 godz. w temperaturze 40—45°.

Styren, potrzebny do Buny S, otrzymuje się, jak to podałem wyżej (wzór 4), przez odwodornienie etylobenzenu, który z kolei otrzymuje się z benzenu i etylenu (wzór 23).



Mniejsze znaczenie ma Buna N, czyli Perbunan, stanowiący kopolimer butadienu z akrylonitrylem.

W ostatnich latach wojny przybył jeszcze jeden składnik Buny, „Koresin“, czyli 2-winylo-4-izobutylo-fenol, o którym była już mowa wyżej (wzór 8). Koresin dodawany jest do Buny w ilości ok. 5%. Powiększa on znacznie przylepność kauczuku. W 1943 r. produkowano do 300 ton miesiennie tej substancji.

MASY PLASTYCZNE.

Dziedzina mas plastycznych uległa znacznemu rozwojowi w ciągu ostatnich lat kilku. Powstała znaczna liczba nowych tworzyw syntetycznych, otwierających nowe możliwości w wielu dziedzinach techniki oraz produkcji artykułów użytku codziennego.

1) Poliolefiny.

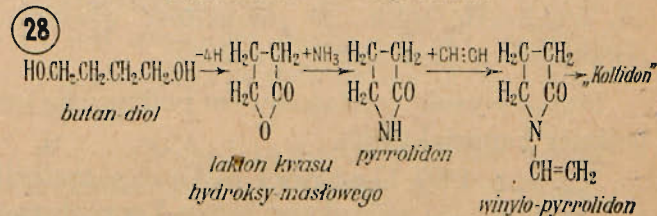
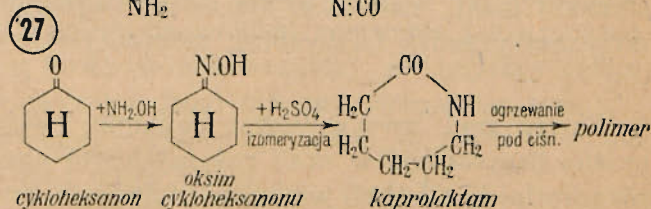
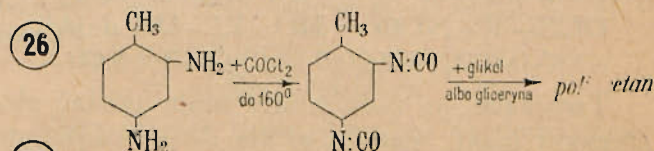
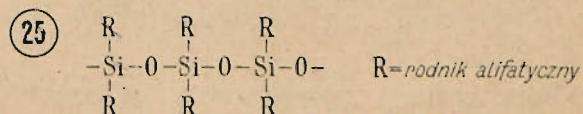
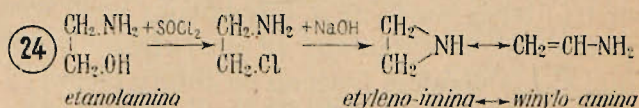
W 1940 r. I. C. I. w Wielkiej Brytanii opracowały metodę otrzymywania polietylenu przez polimeryzację etylenu w obecności tlenu, działającego katalitycznie, pod ciśnieniem 500—1200 atm. w temperaturze do 300°. Polymer został wypuszczony w handel pod postacią taśm, filmów, wosku, pod nazwami: Polythene, Alcathe. W Niemczech I. G. wzorując się na tej pracy wypuściło polietylen pod nazwą Lupolen. Produkt znalazł szczególnie szerokie zastosowanie w elektrotechnice dzięki nadzwyczajnym własnościom izolacyjnym.

Jeszcze wcześniej (1939 r.) w St. Zjednoczonych rozpoczęto produkcję poliizobutyleny

przez polimeryzację izobutyleny w temperaturze —100°, wobec BF₃ jako katalizatora. Otrzymuje się w tych warunkach masę kauczukową, która zależnie od stopnia polimeryzacji ma konsystencję od na wpół ciekłej do twardej i elastycznej. Różni się ona od kauczuku tym, że nie może być wulkanizowana, gdyż w cząsteczce swej nie posiada wiązań nienasyconych. Artykuł ten w St. Zjednoczonych nosi nazwę Vistanex, a w Niemczech Oppanol.

W dziedzinie związków poliwinylowych należy podkreślić przede wszystkim udoskonalenie metod przyrządzania monomerów w drodze reakcji kontaktowych z acetyleny.

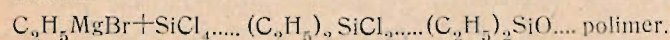
Do winylowych materiałów można prawdziwie podobnie zaliczyć polietyleno-iminę, nowy artykuł, którego produkcję opracowało I. G. w 1939 roku pod nazwą „Polmin“. Etyleno-iminę (monomer) otrzymuje się z etanolaminy (schemat 24). Etyleno-imina polimeryzuje się następnie w kwaśnym środowisku, gdyż prawdopodobnie reaguje tautomerycznie jako winylamina.



Substancja ta dodana w ilości 1—2% do masy papierowej nadaje papierom wielką wytrzymałość wobec wilgoci, polepsza także znacznie własności mechaniczne papieru. Służy też do powlekania włókien jedwabiu wiskozowego; na powierzchni włókien ulega następnie polimeryzacji.

2) Poli-silikony.

Poli-silikony są nowymi polimerami, opracowanymi przez British Thomson-Houston Co. w 1943 r. Zawierają one łańcuch krzemowy, a nie węglowy o budowie, odpowiadającej prawdopodobnie wzorowi (25). Jak się należało spodziewać, polimer ten jest wyjątkowo odporny wobec wysokich temperatur. Otrzymywanie silikonu dokonywuje się przez reakcję Grignarda, np. w następujących stadiach:

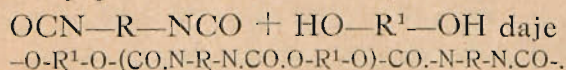


3) Poliamidy.

Wynalazek Carothersa (patenty z 1938-1939 roku) otrzymania włókna poliamidowego z „Nylonu“, masy utworzonej przez kondensację kwasu adipinowego z sześciometyleno-dwuaminią stało się bodźcem dla wielu prac tego rodzaju. Szczególnie dużo prac takich dokonano w Niemczech.

W 1939 r. I. G. Leverkusen wypuściło szereg poliuretanów pod nazwą Igamid, Polystal, Desmodur. Otrzymuje się je przez kondensację dwu- lub trój-izocyjanianów z alkoholami wielowartościowymi. Izocyjaniany ze swej strony otrzymuje się działaniem fosgenu na aminy pierwszorzędowe (wzór 26). Podobnie reagują dwuaminy alifatyczne, np. sześciometyleno-dwuamina.

Ogólnie reakcję powstawania poliuretanu możemy przedstawić schematycznie:



Tworzące się poliuretany mają postać elastycznej masy, nadającej się do wytwarzania sztucznej przędzy (jedwabiu), sztucznej skóry itp.

Biorąc pod uwagę liczbę poliamin, jakie można przyrządzić w skali przemysłowej oraz różnorodność alkoholi wielowartościowych, łatwo wyobrazić sobie, że różnorodność własności poliuretanów jest niezwykle duża.

Innym wysokowartościowym polimerem jest polimer kaprolaktamu.

Już w r. 1899 Gabriel i Maass znaleźli, że „epsilon“ — aminokapronowy kwas, tracąc wodę, przechodzi w kaprolaktam, który częściowo zamienia się w niekrystaliczny polimer. Carothers (1930-32) zbadał dokładnie warunki powstawania polimeru, przez ogrzewanie w 200° przez 48 godzin, jednak zarzucił dalsze prace dla Nylonu.

Badania Carothersa były kontynuowane w Niemczech i ostatecznie w okresie wojny I. G. Leuna produkowała polimer kaprolaktamu pod nazwą „Igamid B“ w ilości do 100 t miesięcznie.

Spośród kilku możliwych metod otrzymywania kaprolaktamu stosowano przebieg, uwidoczony w schemacie (27). Polimer ten był szczególnie ceniony do wyrobu przędzy, imitującej jedwab, pod nazwą „Perlon L“. Kopolimer z Nylonem pod nazwą „Igamid 6 A“ używany był do wyrobu sztucznej skóry podeszawowej.

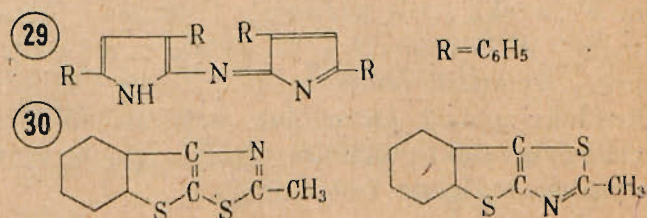
4) Polimer winylo-pirrolidonu.

Niezwykłą zdobyczą w dziedzinie lecznictwa było wprowadzenie w użycie przez I. G. w r. 1941-42 polimeru winylo-pirrolidonu w wodnym roztworze do wlewania dożylnego, jako substancji zastępującej plazmę krwi. Chodziło bowiem głównie o to, by utraconą krew z ran uzupełnić roztworem wodnym takim, który by pod względem fizycznym (ciśnienie osmotyczne, lepkość) odpowiadał własnościom krwi, ponadto pod względem chemicznym był zbliżony do heminy. Substancję taką istotnie znaleziono. Był to t. zw. „Kollidon“, świeżo otrzymany przez W. Reppęgo i jego współpracowników (I. G. Ludwigshafen) polimer winylo-pirrolidonu. Niezwykła ta substancja była otrzymana w drodze szeregu przemian, przedstawionych w wzorze (28).

Kollidon stosowany był w roztworach 3 do 3,5%owych, zawierających również pewne sole, pod nazwą „Periston“ albo „Haemodyn“. Około 75% tej substancji zostaje w organizmie do 3 tygodni, część zaś (około 25%), posiadając niski ciężar cząsteczkowy organizm wydalą w ciągu pierwszych trzech dni. W czasie ubiegłej wojny zastosowano do 500.000 zastrzyków Peristonu po 500—1000 cm³.

BARWNIKI.

W dziedzinie barwników do zanotowania jest nowy układ chromoforowy (wzór 29), znaleziony przez Rogersa w W. Brytanii (I. C. I., 1943).



Nowością są też barwniki opracowane w Stanach Zjednoczonych przez koncern Du Pont'a. Są to pochodne tionaftenotiazoli (wzór 30). Pewne barwniki cyjaninowe i styrylowe, pochodzące z soli tych zasad, uczulają ksiszce wobec czerwieni, nie uczulając na promienie zielone.

TRUCIZNY SELEKTYWNE

Dużo obecnie mówi się o truciznach „selektywnych”, t. j. takich, które działają toksycznie na pewne tylko organizmy, zaliczane do szkodliwych. Trucizny te pozostają zarazem bez wpływu ujemnego na człowieka i organizmy pożyteczne. Na zasadzie tej oparta jest wszakże współczesna chemoterapia, stworzona przez P. Ehrlicha; na tej samej zasadzie opiera się nowoczesna walka ze szkodnikami, tępienie chwastów i t. p.

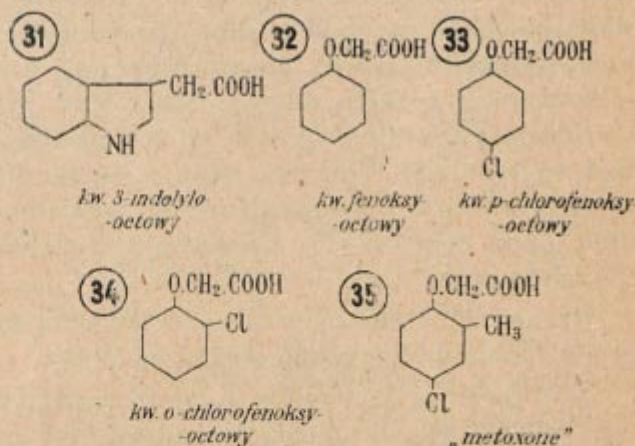
W dziedzinie tej nowością jest dwuchlorodwufenylo-trójdchloro-etan, substancja, znana od 1874 r., a wprowadzona w użycie w 1939 r. przez szwajcarską firmę Geigy S. A. w Bazylei pod nazwą „Gesarol”, a w krajach anglosaskich pod nazwą „DDT”. Zastosowanie tej niezwykłej w swym działaniu substancji było wynikiem około 10-letnich intensywnych badań. Badania te wyjaśniły, że substancja zabija zimnokrwiste zwierzęta (a więc w tej liczbie insekty), natomiast pozostaje prawie bez żadnego wpływu ujemnego na zwierzęta ciepłokrwiste.

W 1943 r. I. C. I. wypuścili w Wielkiej Brytanii sześcioclorek benzenu (sześcioclorocykloheksan), pod nazwą „Gammaxane”. Jest to substancja, znana już od r. 1830, otrzymana wówczas przez Faradaya przez chlorowanie benzenu, istniejąca w czterech stereoizomerach cis i trans, które można rozdzielić na podstawie ich rozmaitej rozpuszczalności. Spośród izomerów tylko jeden z nich jest toksyczny wobec insektów. Według doświadczeń brytyjskich jest on silniejszą trucizną na insekty, niż DDT.

Zagadnienie stosowania trucizn selektywnych do zabijania pewnych roślin (chwastów) wiąże się z hormonami roślinnymi, t. zw. auksynami, t. j. substancjami, pobudzającymi wzrost roślin, lub pewnych organów roślin (np. korzeni, owoców itp.). Są to substancje, które początkowo wykryto w moczu zwierzęcym, a z których najprostsze są pochodnymi kwasu octowego, np.: 3-indolylo-octowy kwas (31).

Okazało się, że szereg substancji jeszcze prostszych ma działanie podobne do auksyn. Mogą one być w minimalnej ilości użyte do

„wzmocnienia” nawozów sztucznych. Np. znaleziono w Kanadzie, że obecność „alfa”-naftylo-octowego kwasu w ilości 150 mgr/akr zwiększa czterokrotnie urodzaj salaty głowiastej. Ta sama substancja użyta w większej ilości (np. 25 lbs/akr) zabija rośliny dwuliścienne, lecz jeszcze nie działa ujemnie na zboże, czyli rośliny jednoliścienne.



Ta selektywność działania jest charakterystyczna dla wielu pochodnych kwasu fenoksy-octowego (32). Wszystkie one pobudzają komórki do wzrostu, a chlorowe pochodne (33) i (34) powodują modyfikację organów rośliny. W dużych stężeniach są szkodliwe, głównie dla roślin dwuliściennych. W Wielkiej Brytanii istnieje w sprzedaży preparat I. C. I. (35) pod nazwą „Methoxone”, stosowany jako środek zabijający chwasty, przy użyciu go w ilości $1\frac{1}{2}$ do 2 lbs/akr.

PENICYLINA.

Nieco dłużej zatrzymam się na penicylinie ze względu na epokowe znaczenie, jakie posiada ten nowy środek leczniczy, otwierający całkowicie nowe drogi w lecznictwie, a zarazem wyjaśniający znaczenie, jakie w przyrodzie ma wielka grupa pleśni.

Historia penicyliny jest niezwykła i, aczkolwiek jest częściowo znana z prasy codziennej, to nie od rzeczy będzie opisać ją w kilku słowach.

W r. 1929 A. Fleming, profesor bakteriologii uniwersytetu w Londynie, zauważył, że stafilokokki zanikają dookoła przypadkowej kolonii, dosyć rzadkiego *Penicillium notatum*. Wykazał on, że substancja zawarta w tej pleśni zabija szereg innych bakterii, które należą do grupy t. zw. Gram-dodatnich, natomiast nie działa na inne, Gram-ujemne. W 1932 r. Fleming wypowiedział przypuszczenie, że sub-

boratoria na całym świecie do dalszego poszukiwania antybiotyków, produkowanych przez pleśnie. Znalezione więc, że prócz *Penicillium notatum* kilkanaście innych odmian *Penicillium* wytwarza podobne do penicyliny środki bakteriobójcze. Szczególnie ważne jest spostrzeżenie dokonane w St. Zjednoczonych, że *Penicillium chrysogenum* daje szczególnie dużą wydajność penicyliny. Do zanotowania są nadto takie produkty, jak „Patulina“ z *Penicillium patulum*, „Cytrynina“ z *Penicillium citrinum*, „Fumigatyna“ z *Aspergillus fumigatus* i szereg innych.

Nową dziedziną w tym zakresie są antybiotyki wyodrębnione z gleby, zawierające pewne bakterie, np. *Bacillus brevis*. Dubos w St. Zjednoczonych (1940 r.) wyodrębnił więc tyrotrycynę, którą następnie rozdzielono na tyrocydynę, skuteczną wobec pewnych Gram-negatywnych bakterii oraz gramicydynę. Gause i Brażnikowa w Związku Radzieckim (1944) wyodrębnili znów inną substancję antybiotyczną, gramicydynę S, z gleby ogrodowej.

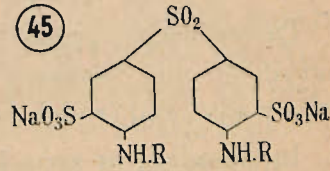
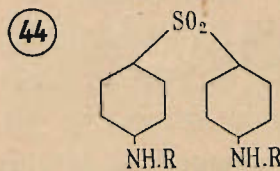
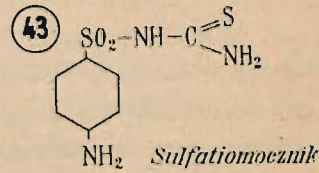
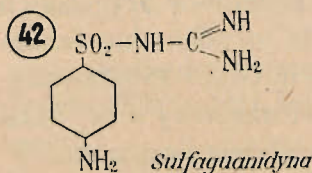
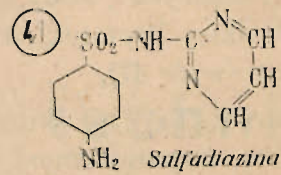
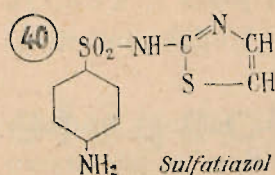
Bardzo ważnym antybiotykiem, należącym do tej grupy okazała się streptomycyna, produkowana przez *Streptomyces Griseus*, znajdujące się w glebie. Streptomycyna jest antybiotykiem wobec Gram-negatywnych bakterii, a w szczególności wobec prątków gruźliczych.

ŚRODKI LECZNICZE SYNTETYCZNE.

Z pomiędzy środków leczniczych syntetycznych na pierwszy plan wysuwają się sulfamidy, których liczba dochodzi obecnie do 4.000. Pomimo tak wielkiej ich liczby zaledwie kilka ma zastosowanie w praktyce lekarskiej. Nadto w ostatnich czasach silną konkurencją dla sulfamidów jest penicylina. Prócz znanych przed wojną Marfanilu i Sulfapirydyny do związków, wprowadzonych w użycie w czasie wojny należą znany powszechnie Sulfatiazol (1939) (wzór 40), Sulfadiazyna (1940) (wzór 41), środek przeciwnilny do opatrywania ran, dalej Sulfaguanidyna (1940) (wzór 42), przeciw chorobom żołądka, oraz Sulfatiomocznik („Badional“) (wzór 43), do inhalacji przeciw broncho-pneumonii.

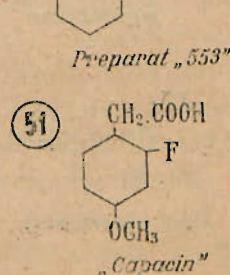
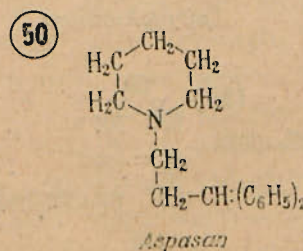
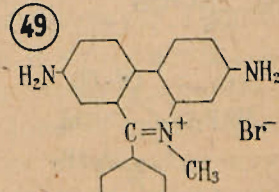
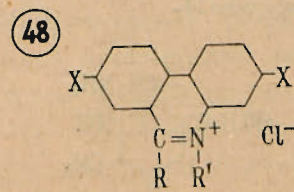
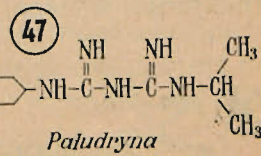
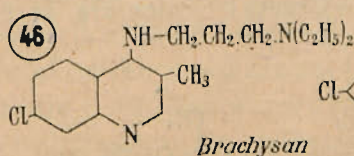
W dalszym rozwoju tej grupy środków leczniczych wprowadzono w użycie sulfony, z których jednym z ważniejszych jest „Tibatin“, opracowany w I. G. (wzór 44).

W Wielkiej Brytanii ostatnio wypuszczono „Promin“, stanowiący sól sodową sulfonowanej Tibatiny (wzór 45). Substancja ta miała okazać się dobrym środkiem w leczeniu gruźlicy.



R oznacza resztę glukozy

We wszystkich przodujących krajach prowadzone są intensywne badania nad znalezieniem środka leczniczego syntetycznego, skutecznego wobec malarii. Wprawdzie synteza chininy została dokonana w r. 1944 przez Woodwarda i Doeringa, jednak droga jest zbyt skomplikowana i kosztowna, by mogła znaleźć zastosowanie praktyczne. Poszukiwania nowych środków antymalarycznych trwają więc nadal. Zbadano już około 15.000 substancji, w tej liczbie pochodne akrydyny, 4-aminochinoliny i 8-aminochinoliny.



Nowym środkiem w tej dziedzinie jest „Brachysan“ (I. G. Elberfeld — 1943) (wzór 46). Dużą nowością jako środek antymalaryczny

jest „Paludryna“, otrzymana przez F. Rosego w Wielkiej Brytanii, jako środek antymalariyczny (wzór 47).

Nową, bardzo skuteczną grupę środków przeciw trypanozomom znalazł z inicjatywy G. T. Morgana zespół chemików brytyjskich (L. P. Walls i inni). Są to pochodne fenantrydyny o ogólnej budowie (wzór 48), zawierającej obowiązkowo czwartorzędowy azot. Najskuteczniejszy ze wszystkich jest preparat „553“ o budowie odpowiadającej wzorowi (49).

Dosyć ważną grupą leków są pochodne perydyny, np. „Aspasan“ (I. G. Höchst, 1942), stosowany jako środek przeciw astmie (wz. 50).

Interesujące są związki organiczne, zawierające fluor, np. „Capacin“ (Merck, 1942), stosowany przeciw tarczycy (wzór 51).

WITAMINY.

Witamina A została wyodrębniona w stanie czystym krystalicznym (t. topn. 63–64°) przez Hickmana w St. Zjednoczonych, drogą destylacji tranu w absolutnej próżni.

Karrer w 1941 r. wyodrębnił też substancję towarzyszącą, Witaminę A₂ (wzór 52).

W grupie Witaminy B znaleziono nowe fakty, dotyczące się Witaminy B₆ (Pirydoksyny). Okazało się (1942), że pewne organizmy żyjące (bakterie, wyższe zwierzęta) zmieniają ją na

aminopochodną, pirydoksaminy (wzór 53). Ta nowa substancja jest blisko 150 razy silniejsza w działaniu niż pirydoksyna.

Wyjaśniono też, że Witamina B₆ ma duże znaczenie w procesie przyswajania azotu przez organizmy zwierzęce. Okazało się również, że witamina ta ma duże znaczenie jako środek leczniczy w pewnych przypadkach anemii, w których leczenie żelazem i miedzią oraz wyściągami wątrobianym zawodzi.

W tej samej grupie wyjaśniono budowę i dokonano syntezy kwasu pantotenowego (Williams w St. Zjedn., 1940) (wzór 54).

Wyjaśniono też (Vigneaud, St. Zjedn. 1942) budowę biotyny, substancji powstającej z pleśni *Aspergillus niger* (wzór 55). Budowę tę potwierdzono następnie drogą syntezy (Folkers, Harris i inni, St. Zjedn. 1943).

Do zanotowania jest również fakt produkowania w Stanach Zjednoczonych Witaminy B₂ nie tylko syntetycznie, ale w drodze fermentacji melasy na alkohol butylowy. Witamina B₂ tworzy się wówczas jako produkt uboczny.

R É S U M É.

Une caractéristique concise des acquisitions en chimie organique, se rapportant surtout à la technologie des processus synthétiques au cours de la dernière guerre. Les méthodes décrites concernent en premier lieu les processus catalytiques, basés sur une série de contacts spéciaux: elles traitent ensuite des procédés d'adsorption sélective, appliqués d'un côté dans l'industrie en vue de l'isolement des petites quantités de substances rares et trouvant d'un autre côté un multiple emploi dans la pratique analytique. L'article évoque par la suite les méthodes modernes et typiques des réactions catalytiques directes: vinylation, éthylenylation, carboxylation et carbonylation. Les méthodes du traitement chimique de la houille, par rapport à la production des combustibles liquides sont discutées d'une manière plus précise. L'auteur tient compte également des progrès dans le domaine du caoutchouc synthétique, il examine les nouvelles possibilités concernant les matières plastiques et colorants, ainsi que les poisons sélectifs, en prêtant une attention spéciale à la pénicilline. L'article termine par un exposé des progrès dans le domaine des curatifs synthétiques et des vitamines.

