

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 ⁰ / ₀
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 wiązania dachowe, stolarszczyznę budowlaną, meble. W kopalnictwie drewno jest niezastąpione do obudowywania chodników, w kolejnictwie sprężystość drewna na ściskanie pozwala utrzymać szyny mocno przykręconemi bez obawy zrywania się haków i wkrętów, jak to ma miejsce na sztywnych podkładach żelaznych, lub betonowych.

Stąły 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:	W y r ą b Exploitation		P r z y r o s t 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 zakażone 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 ścisłe 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 zakażone grzybem drzewnym i musiały być na nowo przebudowywane częstokroć w wielkim zakresie. Sam fakt zakażenia 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 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 Holzes 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 beczynne pod wpływem wody (np. hydroлиза chlorku cynku, wytrącenie z $CuSO_4$ przez anjony węglanowe węglańu 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 beczynny (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 wydzielal on trójchlorofenol i oczyszczał przez dystalację. W czasie dystalacji wydzielal się *HCl*; wobec czego do dystylatu wprowadzal jeszcze chlor. Otrzymany produkt łączyl z amonjakiem; otrzymywal sól amonową, która krystalizowała przy chłodzeniu. Tę sól rozkładał jeszcze raz *HCl*, odsączał i dystalował. Otrzymywal 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 zbadal 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, zbadal 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 nie wskazuje, kiedy następuje koniec reakcji. Metodę tę zmodyfikował Legër⁹⁾, 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 zbadal 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.

Daccomo¹¹⁾ zbadal 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⁾ zbadal, 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. Zbadal bliżej dwuchlorofenole. Przez dystylację otrzymuje się dwa ciała jedno o t. wrzenia 209—211^o, drugie 217—219^o.

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⁾.

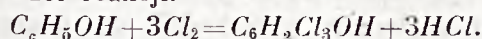
Jak widać z przytoczonego przeglądu danych literatury i własności wielochlorofenoli, a szczególnie ich wartości jako środków do impregnowania drzewa były one badane bardzo mało lub zgoła wcale.

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

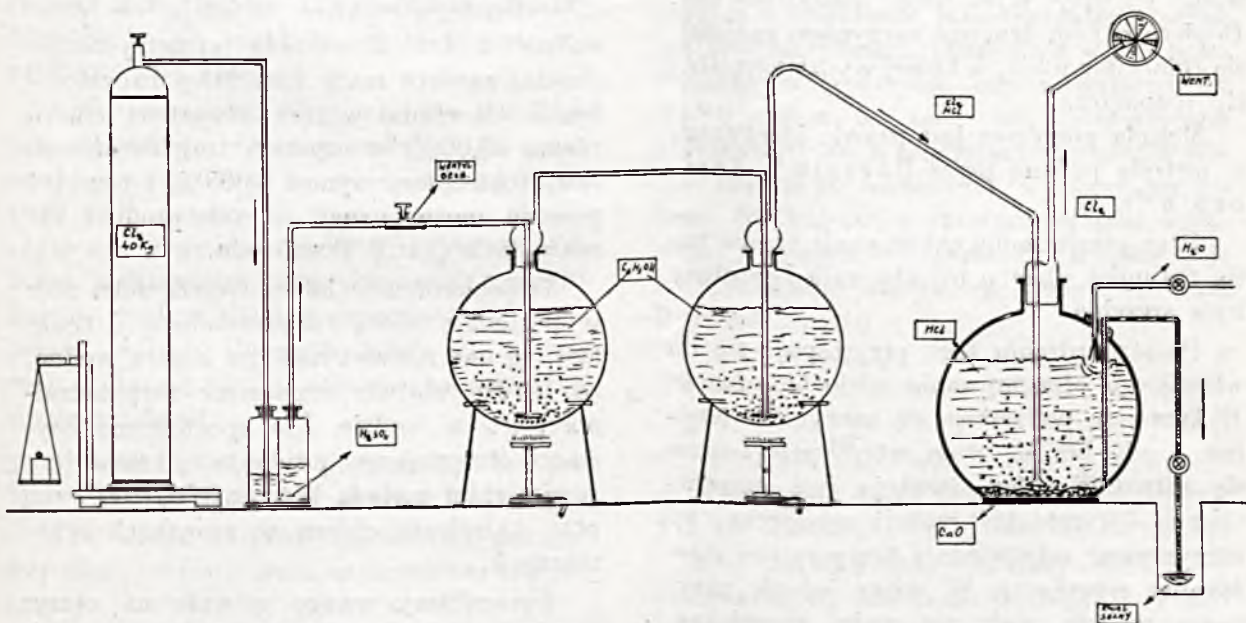
Otrzymywanie chlorofenoli.

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 płóczkę, 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 Holzkonserwierung. 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 zatruwać okolicy, chlorowanie prowadziło się systemem bateryjnym przeciwprądowym, 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 dystalację z parą wodną.

Własności 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 dystalują 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 Warunisa'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. Sodę należy dodawać bardzo małemi porcjami, gdyż skutek wydzielenia 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 wykryształizować. Wobec tego, że sól sodowa łatwiej rozpuszcza się w wodzie, aniżeli w NaOH ²²⁾ wskazane jest pod koniec dodać niewielki nadmiar nie sody, lecz ługu. 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, amylowy, 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. Steżony 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 $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.

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 wydzieliła się bardzo obfita ilość osadu w postaci drobnych delikatnych igiełek o zabarwieniu różowawem. Igieł te odsączono i wysuszono. 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 ciepłej 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 wydzielają się amonjaki.

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 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ soli potasowej trójchlorofenolu powstaje nader obficie osad czarny. Osad ten odsączają 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'éger. 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 hydrolytycznie 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 wydzielita się pewna ilość drobnokrystalicznej masy. Przy ogrzaniu do wrzenia i ostudzeniu wydzielit 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 hydrolyzuje się, posiada swoisty zapach trójchlorofenolu. Odczyn posiada słabo alkaliczny. W wodzie rozpuszcza się trudno, przyczem wodne jej roztwory ulegają hydrolyzie. Jeszcze prędzej następuje hydrolyza 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-nafcie.

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 taniść 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. Zipper³³⁾ i A. Zincke³⁴⁾ nie dawała wskazówek do otrzymywania czystego produktu.

³³⁾ J. prakt. Chem. [2] 91, 370.

³⁴⁾ Lieb. Ann. 417. 204-209.

Tablica 3.

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

Temperatura Températures	Sól sodowa Sel de sodium	Sól potasowa Sel de potassium	Sól amonowa Sel d'ammonium	Sól srebrowa Sel d'argent	Sól miedziowa Sel de cuivre	Sól magnezowa Sel de magnésium	Sól wapniowa Sel de calcium	Sól barowa Sel de barium	Sól cynkowa Sel de zinc	Sól ołowkowa Sel de plomb	Sól żelazowa Sel de fer	Sól anilinowa Sel de l'aniline
0°	39,9	26,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10°	40,2	26,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20°	40,5	—	1,5	0,08	0,0178	7,22	2,3	—	0,4	0,021	0,07 ⁰ / ₀	0,18
30°	—	—	—	Rozkłada się	—	—	2,31	—	—	—	—	—
40°	—	—	—	—	—	—	2,36	1,8	—	—	—	—
50°	42,2	—	—	—	—	—	2,41	—	—	—	—	—
60°	42,3	—	—	—	—	—	—	2,35	—	—	—	0,28
70°	—	—	—	—	—	—	2,46	2,8	0,46	—	—	—
80°	44,5	60,0	3,8	—	—	—	—	3,55	—	0,041	—	—
90°	46,1	68,8	4,8	—	—	—	2,5	3,9	—	—	—	—
100°	48,3	80,4	Rozkłada 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 Warunisa^a wynikło, że jest to chemicznie czysty trójchlorokrezol, z oznaczenia t. topnienia (46—47°) wynikło, 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: sodowa na różowo, potasowa 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.

Temperatura Températures	Sól magnezowa Sel de magnésium	Sól wapniowa Sel de calcium	Sól amonowa Sel d'ammonium	Sól sodowa Sel de sodium	Sól potasowa Sel de potassium	Sól cynkowa Sel de zinc
0°	—	—	—	10,5	10,9	—
10°	—	—	—	19,15	21,3	—
20°	0,345	0,51	—	32,2	45,0	0,015
35°	0,60	—	—	34,9	—	0,025
56°	0,97	0,72	—	41,5	53,1	0,035
70°	1,0	1,28	—	43,2	63,0	0,042
100°	1,04 ⁰ / ₀	1,35 ⁰ / ₀	Rozkłada się przy odparowaniu, wydala 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 103° w strumieniu powietrza w suszarce Ulscha, ważona co cztery godziny wykazywała stałe zmniejszenie się wagi, nawet po 30 godzinach. Sól więc jest lotna, w przeciwstawieństwie 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⁾ Lieb. 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 dystalację z parą wodną, następnie frakcjonując otrzymany produkt dystalacji. 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 dichlorphénates).

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 twardej 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 spoidła 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 tysiące lat.

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 niszczytelom sprowadza się: 1) Do przygotowania drewniek zaimpregnowanych określoną ilością badanego impregnantu. W tym celu bierzemy suchą zdrową biel sosnową i pilujemy ją na kawałki. Impregnujemy w autoklawie do impregnacji przystosowanym.

W tym celu pokrywamy autoklaw zaopatrzymy w kurek (gazowy) i wentyl od dębki 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 impregnanu.

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

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

Zakażenie skutecznialiśmy przez obłożenie impregnowanych drewniek kępkami roszady grzybów niszczyli 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 niszczyli 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 truciźny 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 budowniczej, stąd i ważność sprawdzenia stosunku badanego antyseptyku do tego właśnie grzyba. *Polyporus vaporarius*, częsty niszczyli 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 truciźny. Bowiem i w świecie grzybów jednostka silna jest odporniejsza na dawkę truciźny, 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 grzybnia. 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 znaczliemy przez wypalanie numerków, względnie znaków.

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

Przed posadzeniem nalewamy do misecek tyle jałowej wody, ile może pochłonać 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 drewnienka, wówczas odporność badanego drewnienka jest żadna; oznaczamy ten stan życiowy grzyba znakiem + (Rycina 2).



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

Gdy grzyb żyje na trocinach, nie przenosząc się na zaimpregnowane drewnienka, 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 impregnacynego 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 wziętem z praktyki. Dużą masę drewna impregnowanego zakażamy 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 eksikatory zamknięte szczelnie. Przez eksikatory 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 drewienka, dalej czy po pewnym czasie (6 tygodni i wwyż) zauważy się ubytek wagi drowienek wskutek działania grzyba. Jeżeli przeprowadzimy porównanie warunków, w jakich znajduje się to badane drewno: stwierdzimy, że odpowiadało to położeniu zgoła nierealnemu wypadkowi, ułożenia świeżego drewna na masę wyrosniętej grzybni. 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.

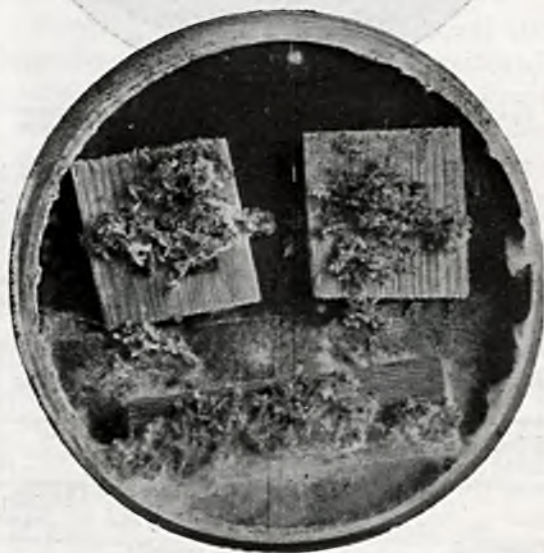
Jeszcze dalej odbiega od warunków praktyki metoda stosowana przez laboratorja U. S. A.³⁰⁾. Metoda ta polega na tem, że grzyb sadzimy wprost na zatrute podłoże sztuczne. Podłoże sztuczne, więc np. brzeczką piwną z dodatkiem ekstraktu drożdżowego lub mięsnego, zestalona żelatyną lub agarem, zostaje zatrute 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 rozrost 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. Dal-szy 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 drowienka sosnowe, wycięte z bieli, nasycane 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. Drewno 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. Holzkonserwierung im Hochbaue, str. 156.

dujące: *Lentinus squamosus*, *Merulius lac.*, *Polyporus vap.*, *Coniophora cereb.* Solą anilinową aktywowano olej krakowy, 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 zaginać.



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 Sel de sodium	0,5-0,6%	0,9-1,0%	0,4-0,5%
Dla soli barowej Sel de barium	>0,1%	0,7%	0,5%
Dla soli cynkowej Sel du zinc	<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 taniości nadaje się doskonale jako środek impregacyjny, wobec tego dalsze badania prowadzone były nad solą sodową.

Sole cynkowa i barowa zaciękały 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 mniejsza, niż aktywność soli sodowej o jednym tylko aktywnym anjonie. Widocznie zachodzi tu wypadek większej dysocjacji elektrolitycznej w soli sodowej, niż soli cynkowej i barowej.

Analogiczny wypadek przedstawia niedysocjowany i skutek 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 C).

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

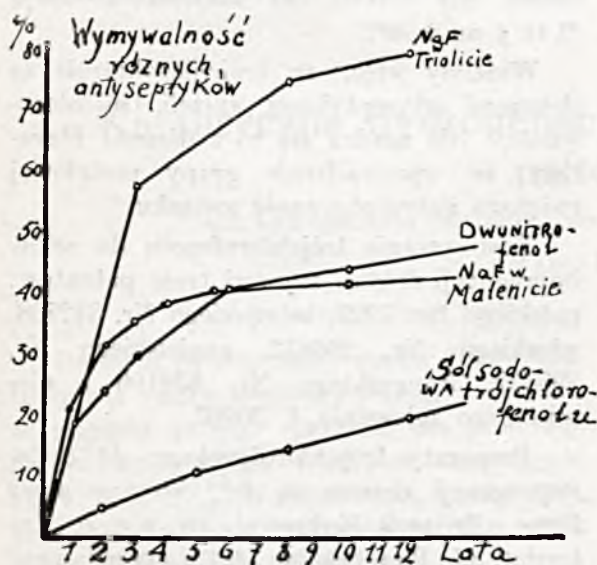
Tablica 6.
GRANICZNE STĘŻENIA BADANYCH ANTYPSEPTYKÓW

Antyseptyk Fungicide	Table des concentrations fungicides minimales							
	<i>Coniophora cerebella</i>		<i>Polyporus vaporarius</i>				<i>Merulius lacrymans</i>	
	Metoda — Méthode Zakładowa — Berlińska des auteurs — de Berlin		Metoda — Méthode Zakładowa — Berlińska des auteurs — de Berlin		Metoda — Méthode Zakładowa — Berlińska des auteurs — de Berlin		Metoda — Méthode Zakładowa — Berlińska des auteurs — de Berlin	
Trójchlorofenol Trichlorphénol	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 Huile de créosote	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:

Drewnienka o wymiarze $5 \cdot 8 \cdot 1$ cm zaimpregnowane 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. Odeiki 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 malenicy, 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 impregnantem dobrym.

Lotność.

Ważną również cechą dla impregnantu jest jego nielotność. 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 znacznie większa 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

Próbki	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	—	—
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	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	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	—

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 impregnatów (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 swej 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 taniść, 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 niszczyteli 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 niszczyteliom 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% rozcieńczenia, 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 skąpemii wiadomościami w literaturze chemicznej i biologicznej o właściwości chemicznej chlorofenoli, szczególnie jednochlorofenoli i jednochlorokrezoli i niektórych ich soli i przydatności ich do dezynfekcji

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

Praca Zakładu sprowadziła się do następujących punktów:

1) Zbadania własności chemicznych dwuchlorofenoli, tróchlorofenoli i tróchlorokrezoli, 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 tróchlorofenolanu sodowego, lotności tego ostatniego, stosunku jego do wód twardych i żelaza.

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

szym środkiem impregnacyjnym w stosunku do grzybów drzewnych.

WARSZAWA — POLITECHNIKA.

Zakład Technologii 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.

Laboratorjum 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 hydrówaniu 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 naftaliny i antracenu. Hofmann i Lang⁴⁾ dali także przegląd hydrogenacji kilku węglowodorów aromatycznych, naftenowych i nienasyconych. Kiss⁵⁾ ujmaje w formę matematyczną rozpad parafiny w zależności od temperatury i tłumaczy 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 Bielopolskij, 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).

i parafiny. Z wielu katalizatorów badanych okazał się najlepszym siarczek molibdenu. Z oleju gazowego otrzymał Tropsch w tych samych warunkach (440°, czas reakcji 1 godz, początkowe ciśnienie wodoru 80 atm) bez katalizatora 21,1% frakcji benzynowej do 230°, a z 5% $(NH_4)_2MoS_4$ 55,3%. Parafina hydrowana bez katalizatora dała 24,7% frakcji do 230°, a w tej samej temperaturze z 5% MoS_3 46,3%. Wnioskuje on, że katalizator zwiększa wydatki benzyny dwukrotnie i wpływa na uwodornienie produktów.

Jeżeli jednak uwzględnimy, że katalizator obniża temperaturę procesu hydrowania, to wniosek ten należy ograniczyć tylko do warunków podanych przez autora. W eksperymencie z katalizatorem temperatura 440° jest zbliżona do optymalnej, natomiast jest ona około 20° za niska dla optimum bez katalizatora.

Wyczerpującą bibliografię hydrogenacji podaje E. Galle⁷⁾. Praca niniejsza jest próbą zbadania wpływu różnych czynników fizycznych i chemicznych na przebieg hydrowania. Badano wpływ temperatury, czasu, ciśnienia, ilości wodoru, katalizatorów i materiałów wyjściowych. Z badań nad katalizatorami, wobec ukazania się pracy H. Tropsch'a⁸⁾ nie przytaczamy wyników doświadczeń z dwudziestu kilku katalizatorami, gdyż pokrywają się one z obserwacjami wyżej wymienionego autora. Wybraliśmy tylko dwa katalizatory molibdenowe, jako dające najlepsze, choć różniące się między sobą wyniki⁹⁾. Celem zbadania procesu hydrowania w zależności od budowy chemicznej użyto szeregu olejów z ropy naftowej (nafta, olej gazowy, olej krakowy, pozostałość i asfalt), oraz węglowodorów różnych klas (parafina, dekalina, dwufenyl, naftalin i antracen). Wpływ hydrowania na poprawę własności olejów smarowych badano na przykładzie oleju cylindrowego i pozostałości. Jako najbardziej przydatnej do śledzenia reakcyj, zachodzących ze zmianą czynników fizycznych, użyto parafiny, pewne obserwacje były jednak możliwe tylko

na węglowodorach aromatycznych lub olejach naftowych.

Rezultaty otrzymane, częściowo potwierdzają wyniki dawniejsze, częściowo zaś przynoszą nowe fakty i pozwalają na syntetyczne ujęcie przebiegów hydrogenacji¹⁰⁾.

Proces hydrogenacji ma za podstawę dwie główne reakcje: rozrywanie drobin na mniejsze, czyli t. zw. kraking i właściwą reakcję uwodornienia. Stąd słuszniejszą może byłaby nazwa hydrogenacji destrukcyjnej w odróżnieniu od starszych procesów uwodornienia olejów tłuszczowych, naftalinu i fenolu na tłuszcze stałe, dekalinę względnie tetralinę i cykloheksanol.

Charakterystyczną cechą procesów uwodornienia, stosowanych dotychczas w technice, jest temperatura, nie przekraczająca granic trwałości termicznej drobin, prowadząca zatem do otrzymania produktu o niezmięnionej ilości węgla w cząsteczce. Praktyczną granicą, jaką stosuje się bez naruszenia szkieletu węglowego jest temperatura 300°. Pracuje się zwykle w temperaturach 120°—250° przy użyciu katalizatorów jak nikiel, które powodują przyłączenie wodoru do podwójnych wiązań, lub też do pierścienia aromatycznego. Warunkiem jest tu nieobecność siarki, która zatruwa wszystkie katalizatory VIII-mej grupy układu perjodycznego; dlatego w razie obecności połączeń siarkowych, nawet gdy znajdują się w małej ilości jako zanieczyszczenia, musimy zrezygnować z katalizatorów tej grupy i używać innych, może mniej aktywnych, ale odpornych na zatrucie.

W procesie hydrogenacji, który jest tematem obecnej pracy, nie zależy bynajmniej na uwodornieniu zachowawczem drobin, przeciwnie, charakterystyką, a nawet celem nowszych procesów hydrogenacji jest, obok uwodornienia, dążność do rozbicia większych cząsteczek na mniejsze.

Poddając temu procesowi produkty naftowe, czy dystalacji węgla, czy też sam węgiel brunatny lub kamienny, dążymy do otrzymania benzyny, a więc produktu lżejszego, o mniejszej cząsteczce, niż materiał wyjściowy.

⁷⁾ Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralöle, Lipsk 1932, Steinkopf.

⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ Na siarczek molibdenu zwrócił naszą uwagę pat. bryt. 247 486 (I. G. Farbenindustrie).

¹⁰⁾ Po ukończeniu tej pracy ukazała się na podobny temat obszerna praca Sachanen i Tilitscheyew, Erdöl u. Teer 8, 317 (1932).

Dotychczas na wielką skalę stosuje się do produkcji benzyny metodę „krakingu” polegającą na ogrzewaniu ciężkich węglowodorów do temperatury rozpadu. W procesie krakingu rozpadają się węglowodory różnie, w zależności od swej budowy i od warunków, zasadniczo jednak jest to pękanie wiązań węglowych, a także i odrywanie się wodoru, a więc pękanie wiązań między wodorem i węglem. W wyniku powstają ciała nienasycone, w miarę postępu reakcji coraz uboższe w wodór; stąd ulegają one polimeryzacji prowadzącej często aż do koksu.

Proces hydrogenacji różni się od krakingu tem, że materiał wyjściowy i produkty rozpadu przyłączają wodór i stają się nasycone, a więc nie mają tendencji do polimeryzacji. Korzyść z tego jest dwójaka: unika się tworzenia koksu i uzyskuje się więcej produktów lekkich (benzyny). Uważamy, że mniejsze wydatki benzyny w krakingu nie są wynikiem odmiennego schematu pękania wiązań węglowych, aniżeli w procesie hydrogenacji lecz objawem wtórnym: produkty rozpadu posiadają wiązania nienasycone i gdy ich koncentracja przekroczy pewną granicę, zaczynają się polimeryzować z większą szybkością, niż szybkość rozpadu materiału wyjściowego. Sam sposób rozpadu zależy od budowy materiału wyjściowego i warunków fizycznych, jak temperatura, czas i ciśnienie. Natomiast na objawy wtórne t. j. polimeryzację i uwodornienie produktów wpływa ciśnienie absolutne i cząstkowe wodoru. Tutaj też pomocne są katalizatory, które ułatwiają uwodornienie zarówno produktów rozpadu, jak i materiału wyjściowego.

Metody eksperymentalne.

Hydrowanie przeprowadzono w 3-litrowym autoklawie rotacyjnym dostarczonym przez firmę Andreas Höfer w Mülheim-Ruhr. Temperatury i ciśnienie notowano co 5—10 min. Po naładowaniu autoklawu notowano ciśnienie początkowe, a na drugi dzień po reakcji ciśnienie końcowe. Czas reakcji obliczano z krzywej czasu i temperatury na podstawie dwukrotnego wzrostu szybkości reakcji dla każdego 10° wzrostu temperatury.

Ilości gazu po reakcji, poza kilkoma eksperymentami, nie mierzono, gdyż nie

daje to rezultatów ścisłych, albowiem w produktach reakcji oprócz gazów jak wodór i metan znajdują się propan i butan, a te rozpuszczone w płynie wydobywają się z niego bardzo powoli. Pomiar gazometrem wykazywał nawet po 24 godz ciągle wywiązywanie się gazów. Gęstość gazu wzrastała w miarę spadku ciśnienia w autoklawie. Jako gęstość charakterystyczną podawano w tablicach gęstość oznaczoną w aparacie Schillinga po wypuszczeniu około 5—10 l, a więc, gdy ciśnienie było jeszcze wysokie.

W rubryce „strat po hydrowaniu” objęte są gazy i straty operacyjne. Płyn z reakcji po ewentualnem odsączeniu od katalizatora i koksu rektyfikowano z kolumną trójdziółową Glińskiego, odbierając benzynę do 200°. Nie stosowano specjalnego chłodzenia odbieralnika, aby uniknąć kondensacji frakcji propanobutanowej, natomiast za odbieralnikiem załączony był absorber z węglem aktywnym.

Tak benzynę jak i pozostałość poddawano bliższemu badaniu. W benzynie oznaczono ciężar gatunkowy, granice wrzenia w aparacie Englera, liczbę jodową wedle Hanusa oraz poddawano ją analizie chemicznej. Tok analizy chemicznej był następujący: w 3 kolbkach kalibrowanych Böttcher-Krämer wytrząsano przez 20 min po 10 cm³ badanej benzyny z 20 cm³ kwasu siarkowego o stężeniach 10, 86 i 99—100%. W pierwszej kolbie oznaczano straty przez wyparowanie, w drugiej procent „olefin” i straty, a w trzeciej zawartość „aromatów”, „olefin” i straty. Z rezultatów obliczano ilość olefin oraz aromatów. W benzynie pozostałej po absorbcji w kwasie 99 — 100%-ym oznaczano punkt anilinowy, co dawało pojęcie o zawartości węglowodorów naftenowych i parafinowych.

W pozostałości powyżej 200° oznaczano ciężar gatunkowy, punkt krzepnięcia, barwę i granice wrzenia wedle Englera.

Produkty hydrowania węglowodorów czystych traktowano indywidualnie i badano je odpowiednio do ich charakteru chemicznego.

Szczegóły przeróbki hydrowanych olejów smarowych są podane w rozdziale traktującym o hydrogenacji olejów smarowych.

(c. d.)

Wyniki badań dymu tytoniowego.

Résultats d'examen de la fumée du tabac.

Inż. ZBIGNIEW MARGASIŃSKI

Państwowy Zakład badania żywności i przedmiotów użytku w Warszawie.

Nadeszło 9 grudnia 1931.

Celem moich badań było oznaczenie w dymie tytoniowym nikotyny, oraz wskazanie czynników wpływających na zmniejszenie w nim jej zawartości. Do badań użyłem kilku gatunków papierosów, dostarczonych przez Dyрекcję Polskiego Monopolu Tytoniowego. Wyniki analizy tytoniu, zawartego w tych papierosach, podaję w tablicy I.

TABLICA I.

Gatunek papierosów	Rodzaj papierosów	Znak fabryczny	% wilgoci	% nikotyny Ph w suchym tytoniu	Ph 10% wyciągu wodnego	Długość palenia w mm
I Dames	z ustn.	C. 318.37	8,64	1,82	4,81	48
Ila Egipskie	bez ustn.	O. 317.35	8,49	2,02	4,41	66
Ilb Egipskie	„ „	G. 318.27	8,50	1,58	4,95	66
III Egipskie poddane odnikotynizowaniu	„ „	O. 314.57	8,22	1,02	4,32	66
IV Cow-boy	„ „	G. 318.102	9,63	0,73	4,95	66

Określenie nikotyny w dymie tytoniowym wykonałem metodą Pfyła i Schmitta¹⁾, którą nieco zmodyfikowałem. Zmiana polegała na zwiększeniu ilości płóczek do pięciu, gdyż okazało się, że trzy płóczki niecałkowicie pochłaniają nikotynę. Ilość jednak płynu otrzymanego w ten sposób (około 300 cm³) okazała się zbyt duża i niedogodna przy wytrącaniu nikotyny. Ażeby płyn stężyć i dodatkowo oczyścić, poddałem go dystalacji z parą wodną i w dystalacji wytrącałem nikotynę kwasem pikrynowym. Metoda Pfyła i Schmitta po wprowadzeniu tych zmian miała postać następującą:

Dym tytoniowy przepuszczam przez pięć płóczek, z których pierwsze trzy zawierają po 50 cm³ 0,1 n H₂SO₄ i po 30 cm³ chloroformu, następnie dwie po 50 cm³ 0,1 n H₂SO₄. Po spaleniu papierosów przepuszczam przez płóczki powietrze w ciągu kilku minut, zawartość wszystkich płóczek

przelewam do rozdzielacza o pojemności 0,5 l, przyczem płóczki przemywam chloroformem a następnie wodą. Po wyklóceniu płynu z chloroformem, usuwam chloroform, roztwór wodny sączę, zobojętniam wobec czerwieni metylowej początkowo mniej dokładnie 2 n roztworem ługu, następnie dokładnie 0,1 n roztworem ługu. Otrzymany płyn wyklócam z 50 cm³ chloroformu, usuwam chloroform, roztwór wodny sączę, słabo alkalizuję i dystaluję z parą wodną 150 cm³. Dystylat zobojętniam 0,1 n H₂SO₄ wobec czerwieni metylowej i zadaję 75 cm³ 0,05 n kwasu pikrynowego, poczem pozostawiam płyn na dwie godziny w chłodnym miejscu. Nikotyna wytrąca się w postaci soli kwasu pikrynowego. Osad odsączam, przemywam dziesięciokrotnie rozcieńczonym 0,05 n kwasem pikrynowym i małą ilością (4 cm³) wody. Osad wraz z sączkiem przenoszę do kolby 100 cm³ z korkiem szlifowanym, dodaję 10 cm³ wody, kilka kropli 1% alkoholowego roztworu fenoltaleiny i miareczkuje 0,1 n ługiem do barwy różowej, poczem dodaję 25 cm³ toluenu i silnie wstrząsając dodaję po kropli ług do wyraźnej barwy. Ilość zużytych 0,1 n ługu, pomnożona przez 8,1 daje ilość nikotyny, wyrażoną w miligramach.

W celu oznaczenia w dymie tytoniowym obok nikotyny — pirydyny i amonjaku zastosowałem metodę Thomsa²⁾ oddzielenia nikotyny od pirydyny, przy wykonywaniu powyższego oznaczenia nie dodawałem do płóczek chloroformu.

Zawartość nikotyny w dymie tytoniowym zależy nie tylko od gatunku spalanego tytoniu, lecz również i od sposobu spalania papierosów³⁾, a mianowicie od: czasu spalania, przerw w spalaniu i wielkości ciągu. Ażeby więc otrzymać wyniki porównawcze należy znormalizować sam sposób spalania. Ogólnie przyjęto spalanie przerywane: 4 sek odciągania

¹⁾ B. Pfył i Schmitt. Z. Untersuch. Nahr. Genusm. 54. 73. (1927).

²⁾ Lunge-Berl. II. 416. (1910).

³⁾ Petri. Z. Untersuch. Nahr. Genusm. 62. 127. (1931).

nia dymu i 11 sek przerwy. Aparatura podana przez Pfyła i Schmitta, czy też przez Lungego i Berla posiada wyłącznik ręczny. Jest on dość kłopotliwy i niecisły. Dlatego więc uzupełniłem aparaturę przerywaczem wodnym o zasadzie syfonowej, działającym automatycznie, pewnym w działaniu i łatwym w regulacji. Drugim bardzo ważnym czynnikiem przy spalaniu jest stałość ciągu. Dla kontroli ciągu umieściłem manometr w kolbie ssawkowej.

Aparatura w ten sposób zmodyfikowana (rycina 1) składa się z obsady dla papierosa II o kształcie dostosowanym do ich rodzaju, pięciu płóczek E, kolby ssawkowej D, zaopatrzonej w rurkę K, połączonej z pompą wodną, oraz przerywacza wodnego, składającego się ze zbiornika wody A, syfonu B i małego zbiorniczka C, zaopatrzonego w kapilarę F. Kolbę ssawkową zaopatrzyłem w manometr M. Papierosy spalałem kolejno, pozostawiając jedno-

centymetrowy niedopalek. W każdym oznaczeniu spalałem około 10 g tytoniu. Badaniu poddawałem i niedopalek, wrzucając go natychmiast po usunięciu z aparatu do wody i oznaczając następnie w zebranych niedopalakach nikotynę. Otrzymane wyniki przeliczyłem w stosunku do 100 g tytoniu, zawartego w papierosach. Wyniki zestawilem w tablicy II.

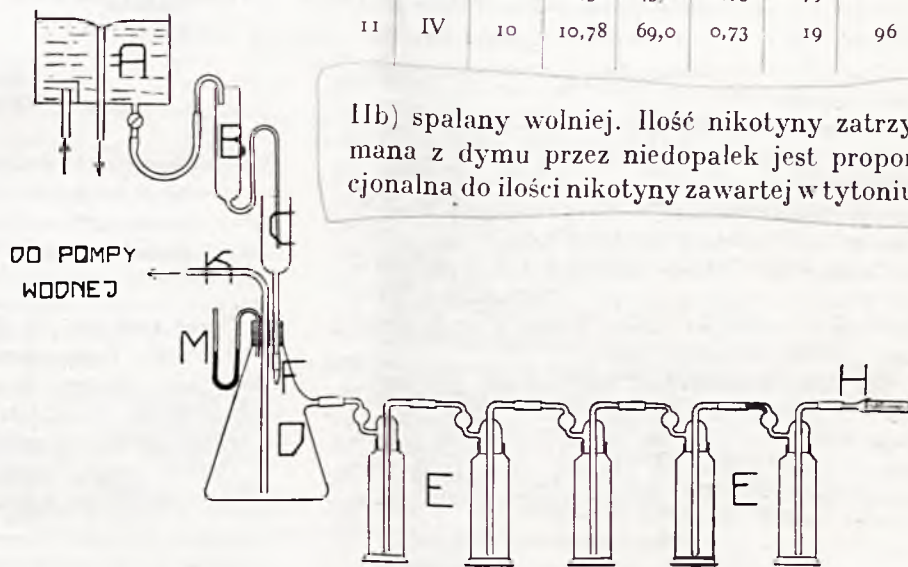
Badanie niedopalków wykazało większą w nich zawartość nikotyny, niż zawartość nikotyny w tytoniu. W ostatniej kolumnie tablicy II podałem cyfry, wskazujące, o ile mg nikotyny wzbogaca się niedopalek t. j. ile nikotyny z dymu osiada w niedopalaku, przyczem cyfrę tę przeliczyłem również na 100 g tytoniu.

Otrzymane wyniki (tablica II) wskazują, że ilość nikotyny w dymie jest proporcjo-

nalna do zawartości nikotyny w tytoniu, odwrotnie zaś proporcjonalna do czasu spalania papierosów. Na tę zależność zwrócił

TABLICA II.

	Gatunek papierosów	Ilość papierosów	Waga netto tytoniu w gramach	Czas spalania w minutach	% nikotyny w tytoniu suchym	mg nikotyny w dymie, obl. na 100 g tytoniu	mg nikotyny zatrzymane z dymu przez niedopalek, obl. na 100 g tytoniu
1	I	17	10,76	70,9	1,82	263	188
2	I	17	10,04	91,1	1,82	210	249
3	IIa	10	10,76	55,0	2,02	428	246
4	IIa	10	11,25	62,0	2,02	260	226
5	IIa	10	12,51	68,2	2,02	231	
6	IIb	10	10,49	35,2	1,58	292	
7	IIb	10	10,78	59,2	1,58	130	246
8	III	10	10,30	36,7	1,02	209	
9	III	10	11,10	62,0	1,02	146	139
10	IV	10	10,51	43,8	0,73	79	
11	IV	10	10,78	69,0	0,73	19	96



Rycina 1.

IIb) spalany wolniej. Ilość nikotyny zatrzymana z dymu przez niedopalek jest proporcjonalna do ilości nikotyny zawartej w tytoniu.

uwagę w swych badaniach C. Pyriki⁴⁾. Im wolniej spalamy, tem mniej nikotyny przechodzi do dymu. Porównując pozycje 7 i 8 w tablicy II zauważymy, że papieros poddany odnikotynizowaniu (gat. III) spalany szybko dał więcej nikotyny w dymie, niż papieros zwykły nieodnikotynizowany (gat.

(c. d.)

⁴⁾ C. Pyriki. Z. Untersuch. Nahr. Genuss. 62. 95. (1931).

Ze Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej

Association des Ingénieurs-Chimistes de la République Polonaise.

Sprawozdanie z działalności okręgów: lwowskiego, poznańsko-pomorskiego za okres do pierwszego Zjazdu Delegatów.

Okres sprawozdawczy był dla wymienionych okręgów właściwie okresem organizacyjnym, jeżeli zważymy, że okręgi lwowski i radomski powstały w końcu roku 1930 a poznańsko-pomorski — w maju 1931 r. Działalność organizacyjna na terenach tych okręgów jest przytem bardzo utrudniona ze względu na to, że ich członkowie nie są skupieni w bliskich środowiskach przemysłowych, natomiast rozrzućeni na dużych nieraz przestrzeniach. Również liczebność tych oddziałów jest mniejsza, a mianowicie wedle danych dostarczonych na Pierwszy Zjazd Delegatów liczył okręg lwowski 80 członków, poznańsko-pomorski — 35, a radomski — 39. Zaznaczyć przytem należy, że liczby powyższe dotyczą członków znajdujących się w ewidencji danych okręgów, natomiast ilość członków aktywnych t. j. płacących przynajmniej składki była niestety jeszcze mniejsza. Nie bez wpływu na działalność tych okręgów pozostał ostry kryzys przemysłowy jaki przeżywamy — należy mieć zatem nadzieję, że w chwili poprawy konjunktury objaw ten zniknie. Środki finansowe, jakimi rozporządzały okręgi były z wyżej wymienionych przyczyn niewielkie.

Poniżej podajemy bliższe dane o działalności poszczególnych okręgów.

Okręg lwowski był wkrótce po powstaniu terenem przesilenia organizacyjnego, mianowicie Zarząd powołany na zebraniu organizacyjnym ustąpił, a nowo wybrany z inicjatywy Zarządu Głównego — Zarząd Okręgowy Lwowski rozpoczął swą działalność dopiero w połowie 1931 r. Nowy Zarząd odbył w okresie sprawozdawczym 3 posiedzenia oraz zwołał na dzień 2.3.1931 r. Nadzwyczajne Walne Zgromadzenie Członków okręgu. Wpływy z tytułu wpisowego i składek wyniosły zł. 598.—.

W dziale wycieczkowym zorganizowano pięć wycieczek a mianowicie: do „Księżnicy-Atlas“ 2.7.31, do Polskiego Radja — 17.9.31, do Rafinerji Nafty na Zniesieniu — 6.10.31, do Gazowni Miejskiej — 6.2.31, do Elekrowni — 26.1.32. W okresie sprawozdawczym urzą-

dzono przy Izbie Handlowo-Przemysłowej we Lwowie kurs szklarski z udziałem 10 osób.

Okręg poznańsko-pomorski. Mimo dużych trudności lokalnych urządził okręg poznańsko-pomorski dwa zebrania informacyjno-dyskusyjne, na których poruszone były interesujące i aktualne tematy zawodowe. Zapoczątkowano również pracę odczytową i wycieczkową urządzając wycieczkę do fabryki elementów i baterji galwanicznych „Centra“ w Poznaniu, poprzedzoną odczytem informującym Członków o tej gałęzi naszej wytwórczości. Wobec zainteresowania z jakim spotkała się ta impreza wśród uczestników zapewnił sobie Zarząd okręgu na najbliższą przyłość kilka podocnych odczytów połączonych z wycieczkami do fabryk.

Dzięki życzliwemu stanowisku dyrekcji fabryki Roman May, korzystać mogli członkowie okręgu poznańsko-pomorskiego z sali posiedzeń w gmachu Zarządu tejże fabryki w Poznaniu, gdzie też odbywały się zebrania.

Stan kasowy okręgu poznańsko-pomorskiego przedstawiał się z dnia 27.2.1932 r., jak następuje:

P r z y c h ó d	
Wpisowe	Zł. 190.—
Składki	„ 174.—
Przekaz Zarz. Główn.	„ 91.50
Razem	Zł. 455.50

R o z c h ó d	
Sekretariat i portorja . . .	Zł. 123.90
Koszta założenia konta P.K.O. „	16.55
Przekaz do Zarz. Główn. 25% dochodu brutto do r. i. 32 r. „	84.—
Razem	Zł. 224.45

Okręg radomski. W okresie sprawozdawczym odbyto 14 zebrań. Zorganizowano Kasę Pomocy Koleżeńskiej, która udziela członkom bezprocentowych, krótkoterminowych pożyczek. Zarząd Okręgu zorganizował 5 wycieczek do różnych zakładów przemysłowych.

Pomimo starań Zarząd Okręgu radomsko-kieleckiego nie uzyskał miejsc w tamtejszych sądach pracy.

Pracownia i szkoła.

Laboratoire et enseignement.

Syntezy wolumetryczne w biurze do reakcyj wybuchowych przy wykładzie szkolnym. Syntezy ilościowe gazów, których połączenie się przebiega wybuchowo, wykonuje się zazwyczaj w eudiometrze A. W. Hofmanna lub w pipecie do wybuchów albo wreszcie w pipecie spaleniowej. Wszystkie te przyrządy są mało wygodne, szczególnie użycie pipety, na skutek konieczności przetrzucania gazów z miarowego naczynia do innego, zaciemnia uczniom warunki doświadczenia. Prosty sposobem można temu zapobiec, jeśli się użyje biurety Buntego zaopatrzony w naczynie poziome oraz w iskiernik z dwu wtopionych drucików Pt, podług polecenia

Walf. Seeger¹⁾). Zyskuje się wiele cennego w szkolnym wykładzie czasu, ponieważ odmierzenie, wymieszanie, reakcja i powtórne odmierzenie odbywa się w tym samym naczyniu. Oczywiście istnieje zawsze możliwość zgruchotania naczynia przy wybuchu, dlatego należy przed wybuchem biuretę owinąć ścierką. Jednak niebezpieczeństwo to można sprowdzić niemal do zera trzymając się zasady stosowania jednego ze składników reakcji w nadmiarze. Można wtedy osłabić reakcje tak dalece, że nie są już niebezpieczne. Ważne jest również stosowanie induktorjum dającego słabą

¹⁾ Z. ph. ch. Unt. 45. 157 (1932).

iskrę, intensywność wybuchu zależy bowiem w wysokim stopniu od siły bodźca wywołującego zapłon.

Chlor z wodorem najlepiej spalać nad stężonym roztworem soli kuchennej w mieszaninie w której na 40—50 cm³ wodoru dodano ok 10 cm³ chloru. Obliczenie jest proste na podstawie założenia, że cały chlor został zużyty. Można również przeprowadzić tę eksplozję z suchymi gazami nad rtęcią a ilość utworzonego chlorowodoru odmierzyć po dodaniu górnym lejkiem kilku cm³ wody.

Wodór z tlenem najbezpieczniej spala się w stosunku 10 cm³ O₂ na 60—70 cm³ H₂, lub 60—70 cm³ O₂ na ok. 20 cm³ H₂.

Dla przykładu poniżej obliczenie dla obu wypadków:

Wprowadzono:	I	II
O ₂	62,0	10,0 cm ³
po dodaniu H ₂	82,0	81,2
Stąd H ₂	20,0	71,2
Po wybuchu	52,2	51,4
ubytek	29,8	29,8
należy odjąć H ₂	20,0	—
„ „ O ₂	—	10,0
pozostaje O ₂	9,8	—
„ H ₂	—	19,8

Stosunek gazów, które weszły w reakcję:

$$\text{I } H_2 : O_2 = 20 : 9,8 = 2 : 0,98$$

$$\text{II } H_2 : O_2 = 19,8 : 10 = 1,98 : 1$$

Spalenie tlenku węgla na dwutlenek; tlen ok 50 cm³ z butli, tlenek węgla ok 20 cm³ z kwasu mrówkowego i stężonego siarkowego, w naczyniu poziomym stężony roztwór NaCl. Po wybuchu odczytuje się objętość, dodaje NaOH z lejka i po absorbcji odczytuje stan biurety po raz wtóry. Druga absorbcja daje CO₂, ogólny ubytek daje sumę CO+O₂, które przereagowały.

Spalenie metanu, z octanu sodowego i wapna sodowanego, prowadzi się zupełnie tak samo, jak CO w mieszaninie z ok 10 cm³ CH₄ i 70—80 cm³ O₂.

Przykład obliczenia:

CH ₄	9,8 cm ³
po dodaniu O ₂	87,8
stąd O ₂	78,0
po wybuchu	68,6
po absorbcji CO ₂	58,0
stąd CO ₂	10,6
cały ubytek (CH ₄ +O ₂)	87,8—58=29,8
odjąć należy CH ₄	9,8
weszło w reakcję O ₂	20,0
9,8 CH ₄ + 20,0 O ₂ = 10,6 CO ₂ .	

Książki i czasopisma nadesłane do Redakcji.

Livres et journaux envoyés à la rédaction.

Giovanni Semerano. *Il polarografo, sua teoria e applicazioni.* Padwa. Libreria editrice A. Draghi. 1932 stron 207, cena 16 lirów.

Szybki wzrost zakresu stosowalności elektrochemicznej „polarograficznej” metody, której twórcą jest J. Heyrovsky (Praga), wymagał już oddawna ujęcia wyników badań polarograficznych w postaci podręcznika, zawierającego obok racjonalnego zestawienia dotychczasowego materiału faktycznego, ogólne rozważania teoretyczne. Lukę tę uzupełnia podręcznik J. Semerano. Monografia ta składa się z wstępu, pięciu rozdziałów i kompletnej bibliografii.

Wstęp zawiera opis własności i zalet, którymi się wyróżnia kropłowa elektroda Kucery-Heyrovskiego w porównaniu do zwykle używanych elektrod np. platynowych. Rozdział pierwszy zawiera krytyczny przegląd dotychczasowych metod oznaczania potencjałów wydzielenia jonów na elektrodach stałych i na elektrodzie kropłowej. Omówiony jest przy tym wpływ zjawiska przepięcia na potencjał wydzielenia, zależność szybkości procesów zachodzących podczas elektrolizy od szybkości dyfuzji, od szybkości tworzenia się powierzchni elektrody rzućowej i t. d.

W drugim rozdziale umieszczony jest opis urządzenia polarograficznego oraz metody postępowania, celem otrzymania zdjęć oraz obliczenia potencjałów wydzielenia. Treścią trzeciego rozdziału są teoretyczne rozważania dotyczące równań matematycznych, którymi można wyrazić zależność natężenia prądu od napięcia, oraz ich matematyczna analiza. Wielką część tego rozdziału stanowią rozważania p. Semerano. Rozdział czwarty poświęcony jest opisowi warunków powstawania oraz wytłumaczeniu zjawiska maksymów na krzywych prąd-napięcie.

Ostatni i największy rozdział dotyczy zastosowania metody polarograficznej do celów analitycznych. Podane są krótko podstawy, na których opiera się metoda polarograficzna

i stosownie do tego podzielony jest materiał faktyczny rozdziału na dwa poddziały. W pierwszym z nich zebrane są prace analityczne, których wyniki opierają się na oznaczeniu potencjału redukcji i wysokości fali nasycenia danego rodzaju jonów. Wyniki te są uporządkowane przez p. Semerano stosownie do podziału na grupy, przyjętego w chemii analitycznej, a więc z początku idą potasowce, następnie pierwiastki ziem rzadkich i t. d.

Osobno zestawia autor wyniki badania polarograficznego substancji organicznych, wykazuje na przykładzie stosowalność metody do celów określania rozpuszczalności sodu do analizy minerałów, analizy miareczkowej i t. d. Podane li, również wyniki prac nad redukcją tlenu w roztworach, redukcją anjonów i t. d. W drugiej części tego rozdziału zawarte są prace analityczne których wyniki są oparte na zanikaniu t. zw. maksymów, a więc np. badanie cukrów octów, produktów naftowych i t. d.

Książka wydana jest dobrze i mimo obfitości materiału faktycznego i różnorodności poruszonych zagadnień napisana jest przejrzysto i łatwym językiem. Znajomość języka francuskiego wystarczy do korzystania z niej.

Do zalet książki należy zaliczyć uzupełnienie badań polarograficznych osobistym doświadczeniem autora, — do wad — brak odsyłaczy, przez co nie jest wiadomem niespecjaliście co stanowi punkt widzenia albo dorobek autora, a co zostało zrobione przez innych i których badaczy.

Ukazanie się pierwszej monografii o metodzie polarograficznej, stanowiącej nowy dział elektrochemii o wielkich możliwościach teoretycznych i praktycznych — analitycznych, należy powitać z żywym zadowoleniem. W. Kenula.

Dr. Luigi Piatti. *Dampfdrucke binärer Gemische und ihre Bedeutung für die Absorption flüchtiger Stoffe. Sammlung chemischer und chemisch-techni-*

scher Vorträge. Ahrens-Grossmann; nowa serja, zeszyt 7. Stuttgart 1931, nakł. Enke, str. 54,8⁰, cena RM. 4.80.

Jest to ogólne, lecz nie gubiące się w teoretycznych wywodach, przedstawienie podstaw zasadniczych stosunków, zachodzących przy wymywanii par lotnych cieczy zapo-
mocą absorbensów ciekłych. Po kilku rozdziałach wstęp-
nych omawia autor obniżenie prężności par, chłonność
cieczy wymywających, wymagania technologiczne im sta-
wiane, rekuperację, obciążenie parami, krzywe obciążenia,
ocenę absorbensów ciekłych, praktyczne granice obciążenia,
wpływ temperatury, zjawiska pochłaniania, krzywe wrzenia
i prężności par, wpływ połączeń cząsteczkowych, pomiar
prężności par, stopień dysocjacji połączeń cząsteczkowych,
zmiany i regeneracje absorbensów ciekłych, wymywanie pod
ciśnieniem. Praca może służyć jako wstęp teoretyczny do
omawianej poniżej.

L. S.

Dr. L. Piatti. Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel; die Lösungsmittel im Fabrikbetrieb, ihre Eigenschaften, Anwendung und Behandlung. Berlin 1932, nakł. W. Pansegrau str. VII + 274 8⁰ cena 10 RM.

Jest to technologia rekuperacji rozpuszczalników, któ-
rej ukazanie się należy z uznaniem powitać. Dotąd mieliśmy
jedynie do dyspozycji C. S. Robinson'a: *The Recovery of Volatile Solvents*, której to autor położył główny nacisk
na teoretyczne i laboratoryjne opracowanie problemu. Oma-

wiana książka Piatti'ego jest więc może pierwszą istotną
technologią rekuperacji, rozszerzoną o znaczny wstęp oma-
wiający sposoby obchodzenia się z lotniami rozpuszczal-
nikami na skalę fabryczną a mianowicie: przewóz, przechowy-
wanie, bezpieczeństwo. Część główna opisuje rekuperację
przez kondensację, kompresję, absorpcję i adsorpcję oraz
metodami mieszanymi. Każdy rozdział zawiera wstęp za-
sadniczy i szczegółowy opis przemysłowych sposobów wy-
konania, oparty, jak to coraz częściej wchodzi w zwyczaj, na
materiałach patentowych a pozatem na doświadczeniach z prak-
tyki. Towarzyszą temu obfite ilustracje i rysunki konstruk-
cyjne. Wreszcie w każdym rozdziale omawia autor korzyści
i niedogodności opisanych metod a to: granice zastosowania,
sprawność t. j. osiągnięte wyniki, koszty ruchu, materiały
konstrukcyjne, niebezpieczeństwo wybuchu, potrzebne li-
cencje. Zamykają książkę, rozdziały o granicach rekuperacji,
o metodach badania i kontroli ruchu i użytych materiałach
i o dystylacji i rektyfikacji odzyskanych rozpuszczalników
lub ich roztworów. Rejestr autorów, spis rzeczowy oraz
wykaz 294 omówionych patentów ułatwiają użycie książki.

Szczególną wartość książki stanowią: wielka ilość poda-
nych szczegółów i wskazówek płynących z praktyki oraz
godna podkreślenia, duża bezstronność autora. Każdy, kto
pracuje w dziedzinie odzyskiwania lub uzyskiwania ciał
lotnych z mieszanin gazowych, sięgnie do tej książki z nie-
małą korzyścią.

Dr. L. Suchowiah.

Wiadomości bieżące

Nouvelle du jour.

Klej. Zwracamy uwagę naszych Czytelników na umiesz-
czoną w Wiadomościach Przemysłu Chemicznego odezwe
firmy „Strem” zachęcającą do badań nad nowymi drogami
zużycia kleju.

Instytut Papierniczy zakłada miasto Grenoble za
subwencję państwową w wysokości ponad 4 milionów fran-
ków.

Nowy ferment przenoszący tlen wykryli O. War-
burg i W. Christian w komórkach żyjących beztlenowo.
Sok z takich komórek wytrąsanych z tlenem okazuje zja-
wisko oddychania (spalania węglowodorów). To działanie
nie ulega zahamowaniu pod działaniem tlenu węgla ani
cyjanowodoru. Nie jest to więc hemina lecz jakiś inny fer-
ment tlen przenoszący. Z drożdży fermentacji dolnej udało
się ten ferment otrzymać w stężeniach aż do 10⁻⁴ mola
w litrze, jako pomarańczową substancję, która działając na
aktywowany układ heksozo-jednofosforanowy redukuje się
i odbarwia, zaś potrzebna z powietrzem utlenia się zpowro-
tem i odzyskuje barwę. 10 minutowe ogrzewanie do 60⁰
niszczy ferment. Autorzy oznaczyli widmo absorpcyjne tego
ciała oraz jego koncentrację przez mianowanie błękitem me-
tylenowym przed komorą fotoelektryczną.

Znaczenie tego odkrycia uwypukla się, gdy przypomnie-
my pierwszy ferment oddychania, za którego wykrycie War-
burg w r. 1931 otrzymał nagrodę Nobla. Zadaniem tego fer-
mentu w komórkach organicznych jest zużywanie tlenu,
przenoszonego z płuc na hemoglobinie czerwonych ciałek

krwi, przez katalityczne przyspieszenie procesów utlenienia
węglowodanów. Istnieje on w komórkach nietylko zwierząt
wyższych, ale jest powszechny wśród organizmów nawet
w świecie roślinnym. Ten pierwszy ferment oddychania za-
wiera jednak heminę jako część składową. Jest nawet wyso-
ce prawdopodobne, że jest on związkiem heminy z pirydyną
lub nikotyną, ponieważ syntetycznie otrzymane połączenia
takie zachowują się, także co do stosunków ilościowych, zu-
pełnie analogicznie do fermentu naturalnego. Z rozpowszech-
nienia tego fermentu wnioskowano, że w świecie istot żywych
hemina jest genetycznie starsza od hemoglobiny. Jeśli się
więc okaże, że nowo wykryty ferment nie zawiera zupełnie
heminy, to będzie to bardzo ciekawe nietylko dla fizjologii
ale i dla teorii powstania organizmów żywych, nie mówiąc
już o zdobyciu nowej podstawy do skontrolowania uprzednich
wyników. Jednak sam fakt, że nowy ferment jest niewrażliwy
na zatrucia CO i HCN nie jest jeszcze pełnym dowodem
hipotezy o braku w nim składnika heminowego bo i pierwszy
ferment, zawierający z pewnością składnik heminowy, właś-
nie np. w stosunku do CO odbiega znacznie od hemoglobiny,
której karbonilek jest około 10 000 razy mniej wrażliwy na
światło, niż odpowiedni związek pierwszego fermentu od-
dechowego.

Ind staje się dostępny w handlu. William S. Murray,
Inc. Utica N. Y. w Stanach Zjednoczonych znalazła rudy
bogate w ind i udoskonaliła i opatentowała metody uzyski-
wania metalu, oraz wyrobu trwałych kąpiel galwanicznych
i stopów zawierających ind.

Wydawca: imieniem Chemicznego Instytutu Badawczego Dyrektor Dr. Zenon Martynowicz.

Redaktor: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Drukarnia Techniczna, Warszawa, Czackiego 3-5.