Chemické Listy

Referát

www.chemicke-listy.cz

# KDO BYL THOMAS MIDGLEY, JR.

**Petr Holý**

*Česká společnost chemická, redakce Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 00 Praha, Česká republika*
*pholy382@seznam.cz*

Došlo 26.3.24, přijato 25.4.24.

Thomas Midgley, Jr. (1889–1944) byl americký vědec a vynálezce. Za svého života se stal velmi uznávanou osobností. Nejvíce se proslavil svými objevy tetraethylolova a freonů. Teprve na konci 20. století začal být obviňován z rozsáhlých škod na životním prostředí, které tyto látky způsobily. Článek se snaží shrnout dostupné údaje o všech okolnostech jeho výzkumné práce a ukázat tak, do jaké míry je zodpovědný za jejich škodlivé účinky na životní prostředí.

Klíčová slova: Thomas Midgley, Jr., Charles Franklin Kettering, tetraethylolovo, olovnatý benzín, otrava olovem, freony, ozonová díra

## Obsah

1. Úvod
2. Start vědecké dráhy Thomase Midgleye
3. Příběh tetraethylolova
   3.1. Hledání příčiny klepání benzínových motorů
   3.2. Vývoj účinného antidetonačního činidla
   3.3. Start průmyslové výroby tetraethylolova
   3.4. Problémy s toxicitou tetraethylolova
   3.5. Vliv olovnatých benzínů na zamoření životního prostředí olovem
4. Příběh freonů
   4.1. Sporný rok vzniku freonů
   4.2. Nejasnosti kolem struktury prvního freonu
   4.3. Výroba a použití freonů
   4.4. Štěpení freonů ve stratosféře a ozonová díra
5. Závěr

Obr. 1. **Thomas Midgley, Jr.** (cit.[1])

## 1. Úvod

Thomas Midgley, Jr. byl významným americkým vědcem a vynálezcem[1,2] (obr. 1, cit.[1]). Je autorem či spoluautorem více než stovky patentů. V průběhu své bohaté kariéry obdržel řadu cen, včetně Nicholsovy medaile (1923), Longstrethovy medaile (1925), Perkinovy medaile (1937), Priestleyho medaile (1941) a medaile Willarda Gibbse (1942). Dlouhou dobu byl činný v Americké chemické společnosti, které 14 let předsedal a v roce 1944 se stal jejím prezidentem. Byl americkým delegátem na Mezinárodním chemickém kongresu v Římě v roce 1938. V roce 1942 byl zvolen do Národní akademie věd. V letech 1940 až 1944 byl ředitelem a viceprezidentem Výzkumné nadace Ohio State University. Zemřel tragicky dne 2. 11. 1944 ve věku pouhých 55 let.

Je velmi neobvyklé až zarážející, že tento významný vynálezce, který byl za svého života považován za génia a jehož výzkumné výsledky byly dlouhou dobu vysoce oceňovány, je mnoho let po své smrti označován za nejškodlivějšího vynálezce v historii[3], podle jiného pramene za vynálezce dvou nejsmrtelnějších látek 20. století[4]. Historik životního prostředí John McNeill ve své knize *Something New Under the Sun: An Environmental History of the Twentieth-Century World* vyjádřil negativní ekologický dopad jeho vynálezů tvrzením, že Thomas Midgley „měl větší vliv na atmosféru než kterýkoli jiný živý organismus v historii Země“ (cit.[1,5]). I v českých médiích byl v nedávné době zmíněn Thomas Midgley jako (anti)hrdina minulého století, jenž byl kdysi považován za génia

a později za vraha planety[6], který svými vynálezy vyšlapal cestu k vyhlazení lidstva[7].

Takový zvrat v pohledu na tohoto vynálezce spočívá v tom, že Thomas Midgley svými objevy odstartoval používání olovnatého benzínu a freonů, přičemž oba tyto produkty se zásadním způsobem podílely (a stále ještě podílejí) na zhoršení životního prostředí na Zemi. Jejich nesmírná škodlivost spočívá v celosvětovém rozšíření a ve skutečnosti, že celá společnost je mohutně využívala až téměř do konce 20. století. Teprve na základě nezvratných důkazů o jejich ekologické škodlivosti byly tyto produkty postupně z použití stahovány a s určitými potížemi nahrazovány neškodnými či spíše méně škodlivými látkami.

Pro zvážení, do jaké míry jsou poněkud novinářská označení Thomase Midgleye jako ekologického zloducha spravedlivá, je třeba znát celý příběh jeho „objevů“ s pozadím tehdejšího stavu technického a lékařského poznání a obchodních praktik první poloviny 20. století. Základní údaje o životě a pracovní dráze Thomase Midgleye jsou uvedeny ve stručných neutrálně laděných encyklopedických textech, např.[1,2]. Některé již zmíněné kritické články jsou obsáhlejší[3,6] a lze v nich nalézt podrobnější informace o Midgleyově vědecké práci. K tomu poslouží i další životopisné články[8–11]. Také odborné publikace týkající se tetraethylolova[12,13], respektive freonů[14,15], popisují Midgleyův způsob řešení zadaných úkolů, který vyústil v nalezení látek požadovaných vlastností. Jeho postoj k toxicitě tetraethylolova a k zavádění olovnatých benzínů na pozadí tehdejšího ekonomicko-společenského pozadí popisuje obsáhlý velice kritický článek z roku 2000 (cit.[16]). Vzpomínkové publikace ukazují, jak Thomase Midgleye v práci i v soukromí viděli jeho přátelé a spolupracovníci[17,18].

## 2. Start vědecké dráhy Thomase Midgleye

Thomas Midgley, Jr. se narodil 18. května 1889 v městě Beaver Falls v Pensylvánii. Jeho otec byl vynálezce v oboru automobilových pneumatik, po něm zdědil jeho syn objevitelský talent. Ačkoliv Thomas Midgley je považován za úspěšného chemika, jeho studium nebylo zaměřeno na chemii[13,17,18]. Po absolvování Bettsovy akademie ve Stamfordu v Connecticutu dále pokračoval na Cornellově univerzitě v New Yorku, kde v roce 1911 promoval s titulem strojního inženýra[1,2,8,13]. Jeho pozdější výzkumnou strategii však zásadním způsobem ovlivnil už jeho učitel chemie ve Stamfordu H. M. Robert, který ho seznámil s užitečností periodické tabulky prvků[8,13]. Po studiu nastoupil Midgley jako kreslič do National Cash Register Company v Daytonu v Ohiu, kde se poprvé setkal s Charlesem F. Ketteringem[11]. Z této firmy brzy odešel, aby se ve firmě svého otce jeden rok věnoval zlepšování vlastností pneumatik[1,13,16]. V roce 1916 přijal místo ve výzkumném týmu ve firmě DELCO (Dayton Engineering Laboratories), kterou vlastnil a vedl Charles Kettering[11]. Začlenění do jeho týmu mělo pro Thomase Midgleye zásadní význam. Charles Kettering (o 13 let starší než Midgley) měl vynikající technické znalosti a obchodní talent, již v té době byl známým vynálezcem a držitelem mnoha patentů[10,19], byl zakladatelem společnosti DELCO a po několika letech se stal vedoucím výzkumu u společnosti General Motors. Pod jeho vedením a ve spolupráci s ním si Midgley vybudoval celou svou objevitelskou kariéru. Také Kettering si spolupráce s Midgleyem velice vážil, oceňoval jeho pracovní zápal, s kterým se vrhal do problémů přesahujících do několika oborů. Podle něj Midgley těžil ze své inteligentní nevědomosti („intelligent ignorancy“), která mu dovolovala zkoušet věci, o kterých odborníci „věděli“, že nebudou fungovat, a tak možná vyřešit nemožné[9]. Když se něco nedařilo, nezastavil se a hledal další možnosti, jak potíže odstranit[17]. Kromě toho Midgley obvykle pracoval velmi rychle, a tak Ketteringa překvapoval otázkou: „What do you want me to do next, Boss?“ (cit.[11,13,17]).

## 3. Příběh tetraethylolova

### 3.1. Hledání příčiny klepání benzínových motorů

Od nástupu do firmy DELCO se Midgley kromě řady drobnějších úkolů věnoval hlavně řešení nepříjemného klepání benzínových motorů. Tento problém šéfa Ketteringa velice trápil, protože mu byl přičítán (jak se ale později ukázalo neprávem). V roce 1911 totiž Kettering patentoval v té době revoluční způsob automobilového zapalování s rozdělovačem, akumulátorem a dynamem[6,10,11,19], které umožnilo opustit poněkud nebezpečné startování ruční klikou. Novinku společnost GM hned zavedla u svých modelů Cadillac, což mnoho řidičů[16] (zvláště žen) velmi ocenilo, naopak u Fordu T ještě zůstalo starší magnetové zapalování a startování ruční klikou. Zatímco jednodušší motory ve Fordu T běžely celkem klidně, chod motorů v Cadillacu s novým zapalováním rušilo silné klepání.

Midgley[17,18,21] si všiml, že plazivý keřík trailing arbutus (*Epigaea repens*) roste i v zimě díky svým silně zbarveným listům, které jsou schopny zachytit dostatek energie. Proto uvažoval, že obarvené palivo by také absorbovalo více tepla, čímž by se zlepšilo jeho hoření a odstranilo klepání. Tato úvaha byla sice v principu chybná, ale přesto první pokus přinesl úspěch. Při obarvení benzínu jodem klepání pokusného motoru ustalo[6,13,17,18]. Následně však takto fungoval i přídavek bezbarvého jodethanu[13,18]. Žádná z těchto látek se sice pro praxi nehodila, ale odstranění klepání znamenalo, že problém není v Ketteringově systému zapalování, ale v tehdejším palivu. To také potvrdilo snímání tlaku a optické sledování hoření za chodu motoru[11,13,17], které ukázalo, že klepání způsobují samozápaly směsi. Kettering i Midgley dále sledovali dva způsoby zlepšení paliva. Prvním bylo přidání vysokoprocentní složky do stávajícího benzínu, druhou možností bylo nalezení činidla, u něhož by stačil minimální přídavek[11]. Vysokoprocentní složka byla brzy nalezena – už méně než 20 % ethanolu v tehdejším benzínu spolehlivě zabraňova-

lo klepání motoru. V únoru 1920 podal Midgley patentovou přihlášku na směs alkoholu a benzínu jako bezdetonační palivo[1,11,16]. V říjnu 1921 jel Thomas Midgley autem z Daytonu na setkání Společnosti automobilových inženýrů v Indianapolisu na benzín s 30 % ethanolu. Na shromáždění deklaroval výhody alkoholu spočívající v jeho čistém spalování a v možnosti vysoké komprese paliva v motoru, která umožňuje značně zvýšit výkon[9,10,11,16]. Thomas Midgley v letech 1919–1921 řešil klepání motoru založené na obou možnostech, tedy přídavkem jak vysokoprocentní, tak i nízkoprocentní složky. V roce 1923 obdržel své první vysoké ocenění (Nicholsovu medaili) nikoliv speciálně za objev tetraethylolova, ale obecně za antidetonační činidla pro motorová paliva[1,5,8].

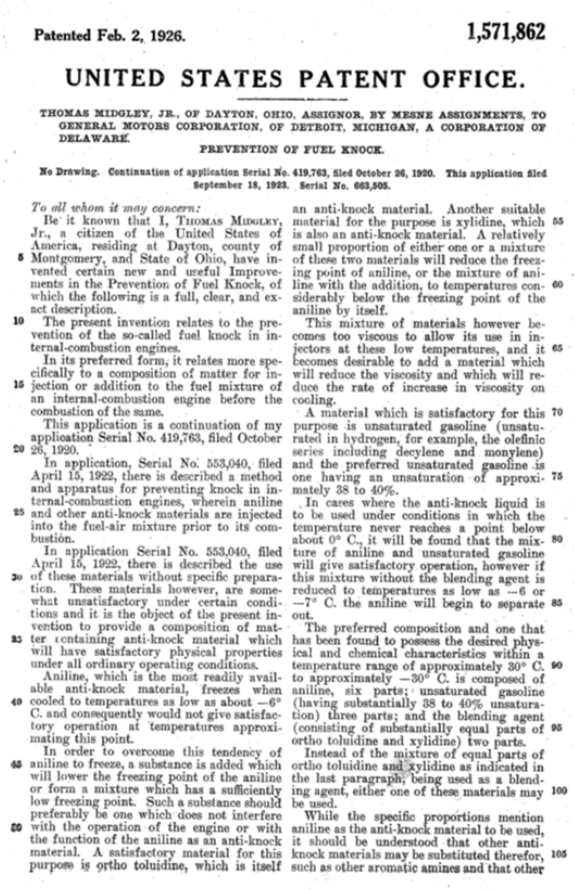
Kettering i Midgley spatřovali ve vysokém lihovém podílu také opatření proti palivové krizi, která byla předpovídána při tehdejším pomalém rozvoji těžby ropy[9–11]. Ovšem kvasný způsob výroby lihu byl nepatentovatelný (tudíž komerčně nezajímavý[1]) a jiná technologie byla v té době nedostupná[16]. Průzkumem se také ukázalo, že tehdejší kvasná výroba lihu by kapacitně nepostačovala[11], také zpracování celulosových odpadů se zdálo ekonomicky nevýhodné[11]. Lihu také nepřála zavedená prohibice, která komplikovala i jeho průmyslové použití[9,11]. Kromě toho vznikala oboustranně výhodná vazba GM a těžařských společností, kterým by lihová konkurence nevyhovovala. Alfred P. Sloan jako viceprezident GM, pod který firma DELCO od roku 1919 spadala, proto vysokoprocentní variantu zamítl[3].

### 3.2. Vývoj účinného antidetonačního činidla

Po řešení válečných výzkumných úkolů, z nichž nejúspěšnější bylo zvládnutí hydrogenace benzenu pro výrobu vylepšeného leteckého paliva tvořeného směsí cyklohexanu a benzenu[6,8,9,13], se Midgley vrátil do Daytonu, a to do nové Ketteringovy firmy Dayton Metal Products, která brzy nato přešla pod GM. V hledání nízkoprocentní antidetonační přísady pokračoval usilovně, ale úspěch dlouho nepřicházel. Píše se, že testoval každou látku, kterou našel („from melted butter and camphor to ethyl acetate and aluminum chloride…most of them had no more effect than spitting in the Great Lakes.“, cit.[16]). Vedení GM pro soutěžení s Henry Fordem a jeho modelem T antidetonační přísadu nutně potřebovalo[3]. Usilovalo o zlepšení výkonu svých aut pomocí vysoké komprese směsi, kdy se ale projevovalo škodlivé klepání výrazněji než u jednodušších motorů v konkurenčním Fordu T. Tím se výzkum v DELCO dostal pod značný tlak a šéf Kettering to musel týmu oznámit slovy: „By God, if you don’t come up with something within the next three to six months you’re all fired.“ (cit.[9]).

Přesný počet testovaných sloučenin se v různých zdrojích dramaticky liší[13]. Brožura z roku 1927 „The Story of Ethyl Gasoline“ uvádí, že bylo studováno 33 tisíc sloučenin[9,10]. Tak vysoký počet dobře ilustruje intenzivní hledání. Naproti tomu v prohlášení společnosti Ethyl Corporation z roku 1980 se uvádí pouze 144 zkoumaných látek[16]. Toto velmi nízké číslo vychází z deníků GM, které ale byly později „vyčištěny“, aby sloužily jako dokumentace racionálního vědeckého bádání, které dovedlo Midgleye ke konečnému úspěchu[16]. Skutečnost je taková, že Midgley dospěl od počáteční metody pokus-omyl nakonec k systematickému hledání, jak sám ve své publikaci[20] píše: „… we profitably abandoned the Edisonian method (i.e., trial and error) in favor of a correlational procedure based on the periodic table“. Popis myšlenkového pochodu, kterým dospěl Midgley k racionálnímu hledání s pomocí periodické tabulky prvků, slouží jako případová studie pro učitele chemie[21].

Po dlouhé době neúspěšného hledání zkusil Midgleyův spolupracovník Thomas Boyd dne 30. ledna 1919 anilin, který se ukázal jako do té doby nejúčinnější antidetonátor[10]. Brzy nato následovalo podání patentu (obr. 2, cit.[22]). Nedalo se ale mluvit o úspěchu, protože benzín s anilinem při spalování produkoval takový zápach, že Midgley byl doma vykázán na spaní do garáže[9]. Kettering pak navrhl Midgleyovi vyzkoušet oxychlorid seleničitý[13,17], jenž byl sice poněkud účinný, ale silně korozivní. Také testování diethylselanu bylo opuštěno pro jeho slabý účinek a produkci silného charakteristického česnekového



Patented Feb. 2, 1926. 1,571,862

UNITED STATES PATENT OFFICE.

THOMAS MIDGLEY, JR., OF DAYTON, OHIO, ASSIGNOR, BY MESNE ASSIGNMENTS, TO GENERAL MOTORS CORPORATION, OF DETROIT, MICHIGAN, A CORPORATION OF DELAWARE.

PREVENTION OF FUEL KNOCK.

No Drawing. Continuation of application Serial No. 419,763, filed October 26, 1920. This application filed September 18, 1923. Serial No. 663,505.

*To all whom it may concern:*

Be it known that I, THOMAS MIDGLEY, JR., a citizen of the United States of America, residing at Dayton, county of Montgomery, and State of Ohio, have invented certain new and useful Improvements in the Prevention of Fuel Knock, of which the following is a full, clear, and exact description.

The present invention relates to the prevention of the so-called fuel knock in internal-combustion engines.

In its preferred form, it relates more specifically to a composition of matter for injection or addition to the fuel mixture of an internal-combustion engine before the combustion of the same.

This application is a continuation of my application Serial No. 419,763, filed October 26, 1920.

In application, Serial No. 553,040, filed April 15, 1922, there is described a method and apparatus for preventing knock in internal-combustion engines, wherein aniline and other anti-knock materials are injected into the fuel-air mixture prior to its combustion.

In application Serial No. 553,040, filed April 15, 1922, there is described the use of these materials without specific preparation. These materials however, are somewhat unsatisfactory under certain conditions and it is the object of the present invention to provide a composition of matter containing anti-knock material which will have satisfactory physical properties under all ordinary operating conditions.

Aniline, which is the most readily available anti-knock material, freezes when cooled to temperatures as low as about −6° C. and consequently would not give satisfactory operation at temperatures approximating this point.

In order to overcome this tendency of aniline to freeze, a substance is added which will lower the freezing point of the aniline or form a mixture which has a sufficiently low freezing point. Such a substance should preferably be one which does not interfere with the operation of the engine or with the function of the aniline as an anti-knock material. A satisfactory material for this purpose is ortho toluidine, which is itself an anti-knock material. Another suitable material for the purpose is xylidine, which is also an anti-knock material. A relatively small proportion of either one or a mixture of these two materials will reduce the freezing point of aniline, or the mixture of aniline with the addition, to temperatures considerably below the freezing point of the aniline by itself.

This mixture of materials however becomes too viscous to allow its use in injectors at these low temperatures, and it becomes desirable to add a material which will reduce the viscosity and which will reduce the rate of increase in viscosity on cooling.

A material which is satisfactory for this purpose is unsaturated gasoline (unsaturated in hydrogen, for example, the olefinic series including decylene and monylene) and the preferred unsaturated gasoline is one having an unsaturation of approximately 38 to 40%.

In cases where the anti-knock liquid is to be used under conditions in which the temperature never reaches a point below about 0° C., it will be found that the mixture of aniline and unsaturated gasoline will give satisfactory operation, however if this mixture without the blending agent is reduced to temperatures as low as −6 or −7° C. the aniline will begin to separate out.

The preferred composition and one that has been found to possess the desired physical and chemical characteristics within a temperature range of approximately 30° C. to approximately −30° C. is composed of aniline, six parts; unsaturated gasoline (having substantially 38 to 40% unsaturation) three parts; and the blending agent (consisting of substantially equal parts of ortho toluidine and xylidine) two parts.

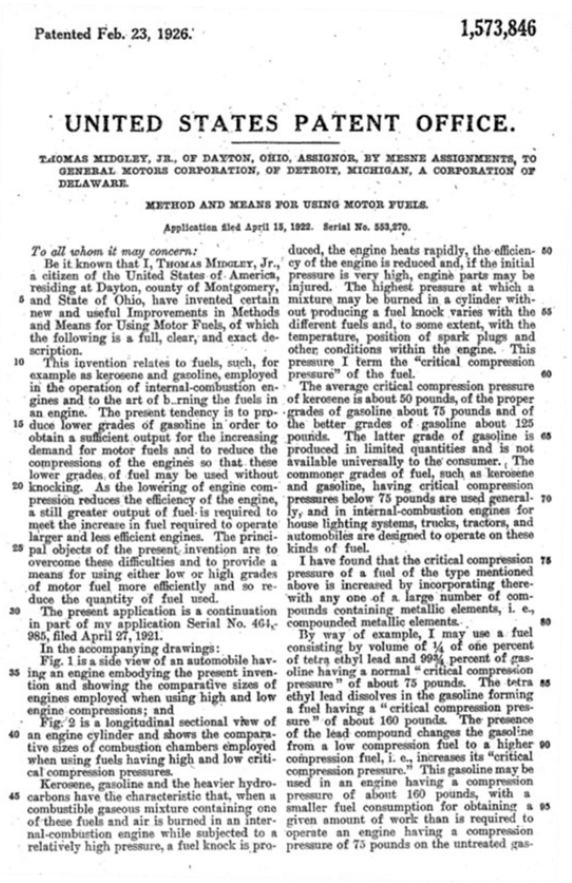
Instead of the mixture of equal parts of ortho toluidine and xylidine as indicated in the last paragraph, being used as a blending agent, either one of these materials may be used.

While the specific proportions mention aniline as the anti-knock material to be used, it should be understood that other anti-knock materials may be substituted therefor, such as other aromatic amines and that other

Obr. 2. **První strana patentu o účinku anilinu**[22]

zápachu. Pro další směrování výzkumu použil Midgley periodickou tabulku prvků v úpravě podle R. E. Wilsona, která řadí prvky do sloupců podle počtu neobsazených míst ve vnější elektronové slupce[9–11,13,21]. Proto po selenu jako další prvek ve sloupci zvolil tellur, jehož diethylderivát byl jako antidetonátor velice účinný, ale v praxi opět nepoužitelný pro ještě horší zápach, jímž byli všichni zúčastnění na čas společensky znemožněni[9,11,13]. Midgley usoudil, že antidetonační účinnost se u organokovových derivátů prvků řazených ve sloupcích tabulky zvyšuje směrem dolů k těžším prvkům, takže po nadějném efektu tetraethylstannanu očekával další pokrok s obdobným derivátem olova[13,20].

Tetraethylolovo (správným názvem tetraethylplumban) bylo již známé. První jej totiž připravil už v roce 1853 Carl Jacob Löwig reakcí jodethanu se slitinou sodíku a olova, v čisté formě pak George Bowdler Buckton v roce 1859 reakcí diethylzinku s chloridem olovnatým[12,13]. Carroll Hochwalt, chemik v Midgleyově týmu, zvolil stejnou reakci jako Buckton pro přípravu malého množství tetraethylolova, které pak dne 9. prosince 1921 použili pro zkoušky v pokusném motoru[9,11,13]. Nejprve namíchali směs tetraethylolova (dále označovaného zkratkou TEL)



Patented Feb. 23, 1926. 1,573,846

UNITED STATES PATENT OFFICE.

THOMAS MIDGLEY, JR., OF DAYTON, OHIO, ASSIGNOR, BY MESNE ASSIGNMENTS, TO GENERAL MOTORS CORPORATION, OF DETROIT, MICHIGAN, A CORPORATION OF DELAWARE.

METHOD AND MEANS FOR USING MOTOR FUELS.

Application filed April 15, 1922. Serial No. 553,270.

*To all whom it may concern:*

Be it known that I, THOMAS MIDGLEY, Jr., a citizen of the United States of America, residing at Dayton, county of Montgomery, and State of Ohio, have invented certain new and useful Improvements in Methods and Means for Using Motor Fuels, of which the following is a full, clear, and exact description.

This invention relates to fuels, such, for example as kerosene and gasoline, employed in the operation of internal-combustion engines and to the art of b..rning the fuels in an engine. The present tendency is to produce lower grades of gasoline in order to obtain a sufficient output for the increasing demand for motor fuels and to reduce the compressions of the engines so that these lower grades of fuel may be used without knocking. As the lowering of engine compression reduces the efficiency of the engine, a still greater output of fuel is required to meet the increase in fuel required to operate larger and less efficient engines. The principal objects of the present invention are to overcome these difficulties and to provide a means for using either low or high grades of motor fuel more efficiently and so reduce the quantity of fuel used.

The present application is a continuation in part of my application Serial No. 461,985, filed April 27, 1921.

In the accompanying drawings:

Fig. 1 is a side view of an automobile having an engine embodying the present invention and showing the comparative sizes of engines employed when using high and low engine compressions; and

Fig. 2 is a longitudinal sectional view of an engine cylinder and shows the comparative sizes of combustion chambers employed when using fuels having high and low critical compression pressures.

Kerosene, gasoline and the heavier hydrocarbons have the characteristic that, when a combustible gaseous mixture containing one of these fuels and air is burned in an internal-combustion engine while subjected to a relatively high pressure, a fuel knock is produced, the engine heats rapidly, the efficiency of the engine is reduced and, if the initial pressure is very high, engine parts may be injured. The highest pressure at which a mixture may be burned in a cylinder without producing a fuel knock varies with the different fuels and, to some extent, with the temperature, position of spark plugs and other conditions within the engine. This pressure I term the "critical compression pressure" of the fuel.

The average critical compression pressure of kerosene is about 50 pounds, of the proper grades of gasoline about 75 pounds and of the better grades of gasoline about 125 pounds. The latter grade of gasoline is produced in limited quantities and is not available universally to the consumer. The commoner grades of fuel, such as kerosene and gasoline, having critical compression pressures below 75 pounds are used generally, and in internal-combustion engines for house lighting systems, trucks, tractors, and automobiles are designed to operate on these kinds of fuel.

I have found that the critical compression pressure of a fuel of the type mentioned above is increased by incorporating therewith any one of a large number of compounds containing metallic elements, i. e., compounded metallic elements.

By way of example, I may use a fuel consisting by volume of ¼ of one percent of tetra ethyl lead and 99¾ percent of gasoline having a normal "critical compression pressure" of about 75 pounds. The tetra ethyl lead dissolves in the gasoline forming a fuel having a "critical compression pressure" of about 160 pounds. The presence of the lead compound changes the gasoline from a low compression fuel to a higher compression fuel, i. e., increases its "critical compression pressure." This gasoline may be used in an engine having a compression pressure of about 160 pounds, with a smaller fuel consumption for obtaining a given amount of work than is required to operate an engine having a compression pressure of 75 pounds on the untreated gas-

Obr. 3. **První strana patentu o tetraethylolovu**[23]

a benzínu v poměru 1 : 100. Motor běžel bez klepání a stejně tak i potom, kdy snížili množství TEL na polovinu. Nakonec se ukázalo, že pouhých 0,025 % TEL stačilo k zamezení klepání motoru[9]. Tím, že účinnost byla spolehlivá už při tak velkém zředění, jevilo se tetraethylolovo jako ideální nízkoprocentní přísada. Kettering začal cítit úspěch, a i když bylo třeba ještě vyřešit některé problémy, rozhodl se co nejrychleji uvést produkt na trh[16]. Zvolil pro něj název „ETHYL“, který byl odvozen ze struktury TEL, ale neobsahoval slovo „olovo“, které by vzbuzovalo obavy z toxicity produktu[6,9,11,16]. První patent na TEL byl podán v září 1922 (obr. 3, cit.[23]).

### 3.3. Start průmyslové výroby tetraethylolova

Na Midgleye a jeho tým místo oslav úspěchu čekala další horečná práce[13]. První problém s TEL byla tvorba úsad oxidu olovnatého na všech površích spalovacího prostoru. Midgleyův spolupracovník Thomas Boyd nalezl řešení v přídavku 1,2-dibromethanu, který přeměnil olovnaté povlaky na těkavý bromid olovnatý, který odcházel do výfuku[13]. Zásadním úkolem však bylo vypracování průmyslově použitelného způsobu výroby TEL. Ten v začátku vycházel z postupu, který použil už Löwig, totiž z reakce jodethanu se slitinou sodíku a olova[13]. Pro vysokou cenu jodu musel být v průmyslovém měřítku jodethan nahrazen bromethanem. Tím se ale musela vyřešit dostupnost většího množství bromu (nutného současně i pro výrobu 1,2-dibromethanu). Midgley proto dostal úkol vypracovat způsob získávání bromu z mořské vody, což se mu skutečně podařilo[3,13]. Firma Ethyl-Dow Chemical Company spustila v roce 1925 produkci bromu[13] podle jeho postupu. Výrobu TEL svěřila společnost GM chemickému gigantu DuPont, který otevřel výrobu ethylbromidovým postupem v prvním provozu v roce 1923 v Daytonu v Ohio (cit.[13,16]). Mezitím firma Standard Oil Company v New Jersey, která byla již dříve v kontaktu s Ketteringem, hledala výhodnější postup výroby TEL s užitím levnějšího chlorethanu. Především spoluprací s profesorem Charlesem Krausem, odborníkem na organokovové sloučeniny, se podařilo vypracovat výrobní postup na TEL reakcí slitiny Na/Pb s chlorethanem. Tento výrobní postup byl sice technologicky náročnější, ale nákladově výhodnější (za svou práci obdržel Kraus Nicholsovu medaili[13], rok po Midgleyovi). Firma Standard Oil Company si postup patentovala. Protože GM vlastnila základní patent na TEL a Standard Oil Company měla patent na levnější výrobu, byla těmito dvěma partnery vytvořena společnost Ethyl Gasoline Corporation[9,16], ve které byl Kettering jmenován prezidentem a viceprezidenty se stali Midgley za GM a Frank A. Howard za Standard Oil. Firma Ethyl Gasoline Corporation otevřela svou první poloprovozní jednotku v roce 1924. První velkokapacitní výrobní jednotka firmy DuPont byla otevřena roku 1925 v městě Deepwater v New Jersey[13]. Podrobnější popis výroby TEL v provozech firem DuPont a Standard Oil Company a vývoj modernějších postupů v dalším období podává obsáhlý článek Dietmara Seyfertha[13].

### 3.4. Problémy s toxicitou tetraethylolova

Závažnou komplikací při výzkumu i při zavádění do výroby byla vysoká toxicita TEL[11]. Midgleye před touto látkou varovalo několik chemiků, ten na tyto informace příliš nedbal[13,16], i ke své vlastní škodě. V roce 1923 pocítil příznaky otravy a musel si dopřát rekonvalescenci na Floridě[1,3,9,16]. Také jeho spolupracovníci trpěli určitými potížemi[9]. Velice konkrétní popis nebezpečnosti TEL „že TEL je bezbarvá kapalina nasládlého zápachu, velmi jedovatá, pokud se vstřebává kůží, což má za následek otravu olovem téměř okamžitě“ mělo také od počátku vedení firmy DuPont[16]. První benzín s přísadou ETHYL se začal prodávat v únoru 1923 v Daytonu[13,16]. První zákazníci brzy zjistili, že se vyplatí dát za galon o pár centů navíc[10,13], když se zbaví otravného klepání a výkon motoru citelně vzroste[16]. Ale už v roce 1922 americká Veřejná zdravotní služba varovala před nebezpečím výroby olovnatého paliva[11,16]. Aby čelil těmto varováním, obrátil se GM roku 1923 na Úřad pro doly („Bureau of Mines“), aby provedl testy na zvířatech, která měla určenou dobu inhalovat výfukové plyny motoru běžícím na benzín s ETHYLem. Na základě příznivých výsledků těchto testů dospěl úřad Bureau of Mines k závěru, že není žádné nebezpečí z otravy olovem z výfuků automobilů[13,16]. V prosinci 1922 vedoucí lékař Americké veřejné zdravotní služby („Surgeon General“) H. S. Cumming navrhoval, aby vzhledem k možnosti kumulativní otravy olovem se trvale sledovalo zdravotní riziko spojené s rozsáhlým používáním tetraethylolova v palivu. Nebyla ale pořízena žádná skutečná experimentální data. Midgley pouze Cummingovi sdělil, že firmy GM a DuPont věří, že „běžná ulice bude pravděpodobně tak bez olova, že bude nemožné ho detekovat nebo nějak absorbovat“(cit.[16,17,21]).

Jedovatost TEL se ale brzy provalila při jeho výrobě, kde došlo k řadě neštěstí. Snaha rychle spustit výrobu vedla u obou prvních produkčních závodů k zanedbání řady bezpečnostních a hygienických opatření (některé výrobní operace se prováděly v otevřených nádobách bez dostatečné ventilace) a nedostatečnému školení obsluhy[13,16]. V malé továrně Standard Oil v Bayway v New Jersey došlo v říjnu 1924 k úmrtí 5 dělníků a 44 dalších muselo být hospitalizováno s vážnou otravou[13]. Midgley byl tím sklíčený, Kettering ho však přesvědčoval, že to je nevyhnutelná cena za pokrok[10,11]. Tragédie v továrně se chopil tisk[16], který šířil paniku z úniku „šíleného plynu“. Na svolané tiskové konferenci společnost Standard Oil odmítla fámy o šíleném plynu. Přiznala, že zjištěné zdravotní škody vznikly otravou olovem, jejíž příčinou byly dočasné potíže při zavádění nového výrobního procesu a nedodržování bezpečnostních opatření ze strany zaměstnanců[13,16]. Na konferenci museli vystoupit Kettering i Midgley, kteří obhajovali TEL jako jediný dostupný prostředek k rozvoji automobilového průmyslu s významným dopadem na celé americké hospodářství[16]. Aby otupil obavy veřejnosti z jeho jedovatosti, Midgley neváhal riskovat své zdraví – před novináři si TEL potíral ruce a vdechoval jeho výpary[6,9,13]. Přesto firma Standard Oil musela na podzim roku 1925 uzavřít svůj závod v Bayway a Kettering i Midgley museli opustit své funkce ve společnosti Ethyl Gasoline Corporation[9,11,16]. Některé státy jako New Jersey, New York a město Filadelfie v roce 1925 výrobu a distribuci TEL na svém území zakázaly[13,16]. Podobné problémy s úmrtím a otravou pracovníků v období 1923–1925 měly i továrny na TEL firmy DuPont[13,16]. Tyto případy ale nebyly tolik medializovány. Midgley v roce 1925 napsal ve své publikaci[24]: „The actual hazard involved in the general program of treating gasoline with tetraethyl lead has been found to exist only in the manufacture and handling of the concentrated material.“ Tím vlastně označil benzín vylepšený přídavkem TEL za bezpečný. Zvláštní výbor jmenovaný hlavním lékařem Cummingem 19. ledna 1926 vydal prohlášení[13,16], že „neshledal žádné dobré důvody“ pro zákaz prodeje benzínu s TEL. Poté byly regulační bariéry postavené některými státy a zdravotnickými úřady zrušeny a TEL se od roku 1926 mohl nadále používat. Zůstalo pouze doporučení dále sledovat jeho účinky[13,16]. Společnosti prosazující olovnaté aditivum se rozhodly si pojistit příznivé odborné posudky. Charles Kettering proto najal lékaře-toxikologa Roberta A. Kehoea[13,16,21] z Univerzity v Cincinnati, který se v roce 1925 stal hlavním lékařským poradcem společnosti Ethyl Corporation a údajnou nezávadnost benzínů s TEL obhajoval dobrých 30 let až do svého odchodu do důchodu[13,16].

### 3.5. Vliv olovnatých benzínů na zamoření životního prostředí olovem

Pro vysokou antidetonační účinnost TEL se jeho použití v USA rychle rozšířilo. V roce 1936 se přípravek ETHYL (v podstatě TEL naředěný benzínem s přídavkem 1,2-dibromethanu a 1,2-dichlorethanu pro odstraňování olovnatých zplodin a s červeným barvivem pro označování olovnatého paliva) používal již v 90 % automobilového benzínu[3,16]. V roce 1963 podíl olovnatého benzínu přesáhl 98 % (cit.[3,13]). Toto palivo si získalo všeobecnou oblibu, protože antidetonační efekt TEL umožnil zavedení vysokokompresních motorů, čímž se dramaticky zvýšila účinnost spalování, které se promítlo do výrazného snížení průměrné spotřeby automobilových motorů (která od roku 1924 do roku 1974 spadla na méně než polovinu[16]). Charles Kettering v roce 1958 odhadoval, že tím američtí řidiči uspořili 5 až 8 miliard dolarů ročně[10] a upozorňoval i na příznivý ekologický efekt v důsledku nespálení ušetřeného paliva. Ovšem podobný efekt by byl dosažitelný i při použití jiné (bezolovnaté) antidetonační přísady, například lihové, pokud by ovšem její použití bylo stejně efektivně prosazováno. Vedlejší pozitivní působení olovnatých benzínů spočívalo ve výrazném snížení opotřebení motorů, protože olovnaté zplodiny „promazávaly“ ventily a jejich sedla[25]. Po opuštění od jejich používání se musely přidávat do benzínů zvláštní přísady nebo bylo nutno motory pro bezolovnaté benzíny upravit.

Množství olova spotřebovaného na výrobu benzínu činilo v USA v roce 1930 asi 20 tisíc tun, které pak dramaticky vzrůstalo až na nejvyšší hodnotu 279 tisíc tun

olova pro rok 1970, poté už toto množství začalo pomalu klesat, protože se výroba olovnatých benzínů začala pomalu omezovat[13]. Nicméně celková suma takto spotřebovaného olova se jen v USA odhaduje na 7 milionů tun (cit.[16]).

Při spalování olovnatých benzínů se většina olova dostává do atmosféry ve formě aerosolu[26], tvořeného jemnými částicemi oxidů a uhličitanů olova o velikosti od 0,1 do 2 μm. Tyto aerosoly se mohou snadno prostřednictvím vzdušných proudů přesouvat na velké vzdálenosti a rozpustnost aerosolů olova v dešťové a povrchové vodě otvírá další cestu olova do životního prostředí[26].Většina z ohromujícího množství olova pocházejícího z benzínů tak zůstává v půdě, vzduchu a vodě a v tělech živých organismů. Zpráva britské Královské komise pro znečišťování životního prostředí z roku 1983 dospěla k závěru, že olovo bylo ve dvacátém století člověkem rozptýleno tak široce, že „je pochybné, zda nějaká část zemského povrchu nebo jakákoli forma života zůstává nekontaminována antropogenním (člověkem vyrobeným) olovem“ (cit.[16]). I když olovo z těžby, barev, tavení a dalších zdrojů je stále vážným ekologickým problémem, zpráva americké vládní Agentury pro toxické látky a registr nemocí odhaduje, že spalování benzínu představuje 90 % olova umístěného do atmosféry od 20. let 20. století[3,16]. Podle článku z roku 1992 v časopise The New England Journal of Medicine jsou průměrné hladiny olova v kostech moderních lidí 625krát vyšší než u předkolumbovských obyvatel Severní Ameriky[3,16]. I když koncentrace olova na zemském povrchu i v atmosféře jsou relativně nízké, jeho toxický účinek je kumulativní. Významné nebezpečí zvláště pro dětský organismus je napadání nervového systému, což je příčinou zpomalení duševního vývoje a zvýšení duševních poruch v dospělosti. Světová zdravotnická organizace odhaduje, že 15 až 18 milionů dětí v rozvojových zemích (kde se nejdéle udrželo používání olovnatého paliva) trpí trvalým poškozením mozku v důsledku otravy olovem[3].

První vědecké důkazy o celosvětové otravě životního prostředí olovem přinesl americký geochemik Clair Cameron Patterson v roce 1965 (cit.[1,3,16,27]). Ten v rámci svého projektu určování stáří hornin vypracoval přesnou metodu na stanovení stopových množství olova[27]. Zjistil, že kontaminace přírody olovem začala trvale a nebezpečně narůstat brzy poté, co se v pohonných hmotách začalo používat tetraethylolovo. Dlouho byla jeho zjištění zpochybňována a odmítána. Jeho tvrdým odpůrcem byl zejména již zmíněný Robert Kehoe[27]. Až v 70. letech 20. století byla Pattersonova práce přijata a jeho data uznána. Zvýšené povědomí o negativních účincích olovnatého benzínu na zdraví vedlo od 70. let k jeho postupnému vyřazování, které bylo dokončeno v USA sice až v roce 1995, ale přineslo prokazatelný efekt[13], neboť koncentrace olova v krvi Američanů za období 15 let poklesla o 78 %. Zavádění katalyzátorů pro čistější provoz automobilů uspíšilo konec používání olovnatých benzínů, protože olověné zplodiny by drahé katalyzátory zničily. Na úplný zákaz olovnatých benzínů došlo v EU roku 2001 (cit.[25]), také v České republice jeho prodej skončil k 1. lednu 2001 (cit.[28]).

## 4. Příběh freonů

Druhý objevitelský příběh Thomase Midgleye se týká freonů. Stejně jako v případě tetraethylolova mu přinesl nejdříve slávu a ocenění, po dlouhých letech pak odsuzování až hanbu. Na rozdíl od několikaletého strastiplného hledání antidetonačního činidla se tentokrát úspěch dostavil velmi rychle, podle některých zdrojů[2,9] už během tří dnů. Popis vzniku freonů jako velmi úspěšného chladírenského média by tudíž mohl být velice stručný, kdyby ovšem nebyl provázen řadou nevyjasněných okolností, které umožňují různé pohledy na jednotlivé fáze výzkumu, které se dodnes diskutují[14].

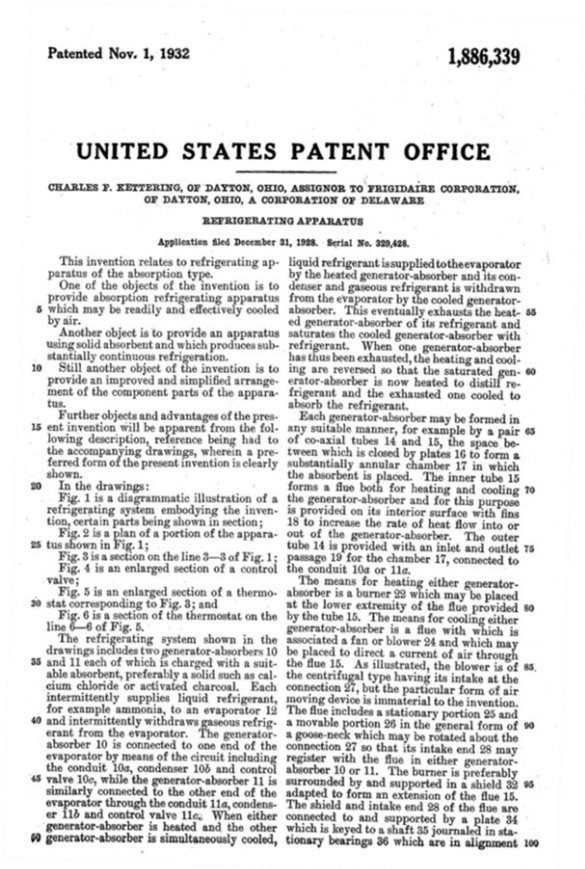
### 4.1. Sporný rok vzniku freonů

Objev freonů je spojen se společností Frigidaire a opět se jménem Charlese Ketteringa. Firma Frigidaire zažívala pod začleněním do koncernu GM ve dvacátých letech 20. století úspěšné období[14]. Americké domácnosti se tehdy začaly hromadně vybavovat ledničkami. Prodej 65 tisíc ledniček v roce 1925 vzrostl v roce 1929 až na 730 tisíc (cit.[6,14]), na čemž se významně podílela společnost Frigidaire, která prodala roku 1929 svou miliontou lednici. Hodlala dále expandovat, především v průmyslové oblasti do chlazených boxů a do mrazicích prodejních pultů, ale také do domácích klimatizačních jednotek[14]. V roce 1928 (údajně) se firma Frigidaire obrátila na Charlese Ketteringa, který byl šéfem vývojových laboratoří GM, s požadavkem na vývoj nového chladicího média, které by mělo mít teplotu varu v rozmezí 0 až −40 °C a které by mělo být zvláště s ohledem na použití v domácích zařízeních bezpečnější, tedy nejedovaté a nehořlavé. Všechna tehdy používaná chladiva, jako amoniak, chlormethan, propan, oxid siřičitý a methyl-formiát, rozhodně tato bezpečnostní kritéria nesplňovala[14,15,21]. Charles Kettering tímto úkolem pověřil Thomase Midgleye[10,14,21]. Ten a jeho spolupracovníci Albert Henne a Robert McNary ihned začali hledat řešení[20]. Jako výhodná pomůcka jim opět posloužila periodická tabulka prvků. S její pomocí začali hledat prvkové složení chladiva[9,15,20,21,29]. Nejprve vyloučili kovové prvky, které neposkytovaly těkavé sloučeniny. Skupina vzácných plynů se nehodila pro jejich extrémně nízké teploty varu. Z nekovů jako perspektivní zůstaly vodík, uhlík, dusík, kyslík, síra a halogeny. Z dostupných dat odvodili, jak lze u uhlovodíků postupnou substitucí fluorem či chlorem ovlivňovat teploty varu halogenderivátů[21,29]. Tato substituce současně snižuje jejich hořlavost. U derivátů methanu zjistili[21,29], že pro zadané rozmezí teploty varu bude nejvýhodnější sloučeninou dichlordifluormethan $CF_2Cl_2$ (dnešní hodnota t. v. –29,8 °C). Spoléhali se na pevnost vazby C–F (cit.[1]), a tudíž očekávali, že látka bude i bezpečná, protože se jejím rozkladem nebude uvolňovat toxický fluorovodík. Albert Henne neprodleně přistoupil k přípravě této sloučeniny[29]. Použil při ní Swartzovu reakci tetrachlormethanu s fluoridem antimonitým (dichlordifluormethan připravil takto patrně Swartz už v roce 1907, ale látku necharakterizoval a Hen-

ne jeho článek z roku 1908 zcela jistě neznal[15]). Hned byly provedeny první testy toxicity, které ukázaly, že zvířata (psi, opice, morčata) přežila několikahodinovou inhalaci vzduchu s 20 % $CF_2Cl_2$ (testy prováděl už dříve zmíněný Robert A. Kehoe). Prvotní nadšení z vyřešení zadaného úkolu vystřídalo zděšení, neboť při opakovaných testech s novým preparátem pokusná zvířata uhynula[20]. Takový výsledek by zcela zmařil dosavadní úsilí v projektu bezpečného chladiva. Naštěstí se ukázalo, že otravu způsobil preparát ze šarže, kdy byl použit nečistý $SbF_3$, z kterého se uvolňoval fosgen. Proto se nadále pracovalo jen se sublimovaným materiálem[20]. Testování toxicity, popis poloprovozního zařízení i způsob izolace dichlordifluormethanu popisuje publikace[29] zaslaná Midgleyovým týmem do časopisu Industrial and Engineering Chemistry dne 10. dubna 1930 krátce poté, co byl její obsah přednesen na schůzi Americké chemické společnosti. Při této přednášce demonstroval Thomas Midgley vdechováním par nového chladiva jeho netoxičnost a sfouknutím plamene svíčky i jeho nehořlavost[3].

Dalo by se očekávat, že publikačnímu zveřejnění předcházelo podání patentu. Některé z již citovaných zdrojů[3,4,6,8–10] udávají, že freony byly objeveny již roku 1928. Toto datování opírají o patent podaný Charlesem Ketteringem za společnost Frigidaire 31. prosince 1928 (U.S. Patent No. 1,886,339, cit.[30]). Ovšem tento patentní spis má titul „Refrigerated Apparatus“ (obr. 4) a popisuje konstrukci chladicího zařízení a o novém chladivu, konkrétně o $CF_2Cl_2$, tam není ani zmínka. Skutečně první patent týkající se freonů s názvem „Manufacture of Aliphatic Fluoro Compounds“ je U.S. Patent No. 1,930,129, který podali Thomas Midgley, Albert Henne a Robert McNary dne 30. dubna 1930 (obr. 5, cit.[31]). Tento patent nárokuje prioritu přípravy fluorovaných derivátů uhlovodíků obecně (na principu Swartzovy reakce) a pro dichlordifluormethan udává i detailní popis optimálního řízení reakce a způsob izolace produktu (pouze na tento patent odkazuje i další publikace[32] o přípravě fluorouhlovodíků z roku 1934).

Pro dokreslení pozadí rozporného datování je významný rok 1929, kdy došlo v Chicagu a v Clevelandu ke dvěma rozsáhlým požárům, při nichž zahynulo přes sto osob. Oba požáry vznikly poruchami chladicích zařízení, ze kterých unikal hořlavý chlormethan[14,33]. To vyvolalo mnoho diskusí o bezpečnosti jeho používání. Tato kritika se sice přímo společnosti Frigidaire netýkala, protože ta



Patented Nov. 1, 1932 1,886,339

UNITED STATES PATENT OFFICE

CHARLES F. KETTERING, OF DAYTON, OHIO, ASSIGNOR TO FRIGIDAIRE CORPORATION, OF DAYTON, OHIO, A CORPORATION OF DELAWARE

REFRIGERATING APPARATUS

Application filed December 31, 1928. Serial No. 329,428.

This invention relates to refrigerating apparatus of the absorption type.

One of the objects of the invention is to provide absorption refrigerating apparatus which may be readily and effectively cooled by air.

Another object is to provide an apparatus using solid absorbent and which produces substantially continuous refrigeration.

Still another object of the invention is to provide an improved and simplified arrangement of the component parts of the apparatus.

Further objects and advantages of the present invention will be apparent from the following description, reference being had to the accompanying drawings, wherein a preferred form of the present invention is clearly shown.

In the drawings:

Fig. 1 is a diagrammatic illustration of a refrigerating system embodying the invention, certain parts being shown in section;

Fig. 2 is a plan of a portion of the apparatus shown in Fig. 1;

Fig. 3 is a section on the line 3—3 of Fig. 1;

Fig. 4 is an enlarged section of a control valve;

Fig. 5 is an enlarged section of a thermostat corresponding to Fig. 3; and

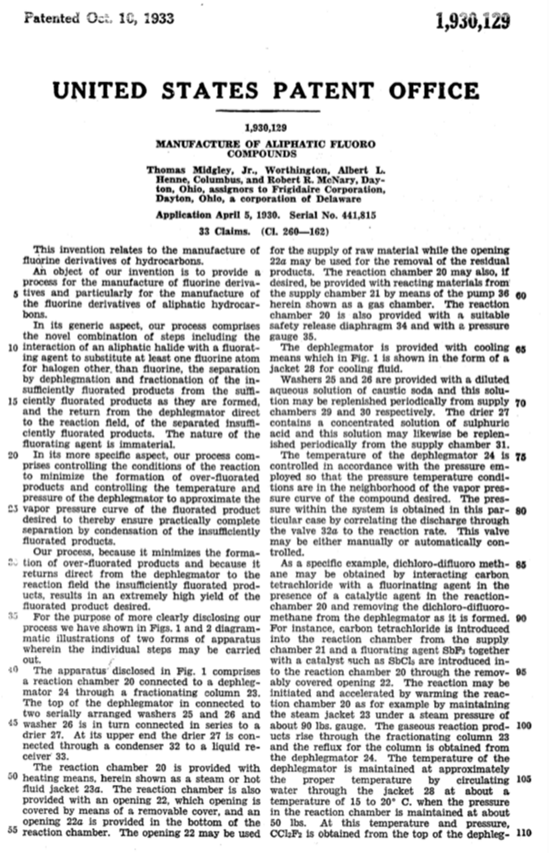
Fig. 6 is a section of the thermostat on the line 6—6 of Fig. 5.

The refrigerating system shown in the drawings includes two generator-absorbers 10 and 11 each of which is charged with a suitable absorbent, preferably a solid such as calcium chloride or activated charcoal. Each intermittently supplies liquid refrigerant, for example ammonia, to an evaporator 12 and intermittently withdraws gaseous refrigerant from the evaporator. The generator-absorber 10 is connected to one end of the evaporator by means of the circuit including the conduit 10a, condenser 10b and control valve 10c, while the generator-absorber 11 is similarly connected to the other end of the evaporator through the conduit 11a, condenser 11b and control valve 11c. When either generator-absorber is heated and the other generator-absorber is simultaneously cooled, liquid refrigerant is supplied to the evaporator by the heated generator-absorber and its condenser and gaseous refrigerant is withdrawn from the evaporator by the cooled generator-absorber. This eventually exhausts the heated generator-absorber of its refrigerant and saturates the cooled generator-absorber with refrigerant. When one generator-absorber has thus been exhausted, the heating and cooling are reversed so that the saturated generator-absorber is now heated to distill refrigerant and the exhausted one cooled to absorb the refrigerant.

Each generator-absorber may be formed in any suitable manner, for example by a pair of co-axial tubes 14 and 15, the space between which is closed by plates 16 to form a substantially annular chamber 17 in which the absorbent is placed. The inner tube 15 forms a flue both for heating and cooling the generator-absorber and for this purpose is provided on its interior surface with fins 18 to increase the rate of heat flow into or out of the generator-absorber. The outer tube 14 is provided with an inlet and outlet passage 19 for the chamber 17, connected to the conduit 10a or 11a.

The means for heating either generator-absorber is a burner 22 which may be placed at the lower extremity of the flue provided by the tube 15. The means for cooling either generator-absorber is a flue with which is associated a fan or blower 24 and which may be placed to direct a current of air through the flue 15. As illustrated, the blower is of the centrifugal type having its intake at the connection 27, but the particular form of air moving device is immaterial to the invention. The flue includes a stationary portion 25 and a movable portion 26 in the general form of a goose-neck which may be rotated about the connection 27 so that its intake end 28 may register with the flue in either generator-absorber 10 or 11. The burner is preferably surrounded by and supported in a shield 32 adapted to form an extension of the flue 15. The shield and intake end 28 of the flue are connected to and supported by a plate 34 which is keyed to a shaft 35 journaled in stationary bearings 36 which are in alignment

Obr. 4. **Ketteringův patent z roku 1928** (cit.[30]), 3. strana (na str. 1 a 2 jsou nákresy aparatur)



Patented Oct. 10, 1933 1,930,129

UNITED STATES PATENT OFFICE

1,930,129

MANUFACTURE OF ALIPHATIC FLUORO COMPOUNDS

Thomas Midgley, Jr., Worthington, Albert L. Henne, Columbus, and Robert R. McNary, Dayton, Ohio, assignors to Frigidaire Corporation, Dayton, Ohio, a corporation of Delaware

Application April 5, 1930. Serial No. 441,815

33 Claims. (Cl. 260—162)

This invention relates to the manufacture of fluorine derivatives of hydrocarbons.

An object of our invention is to provide a process for the manufacture of fluorine derivatives and particularly for the manufacture of the fluorine derivatives of aliphatic hydrocarbons.

In its generic aspect, our process comprises the novel combination of steps including the interaction of an aliphatic halide with a fluorating agent to substitute at least one fluorine atom for halogen other than fluorine, the separation by dephlegmation and fractionation of the insufficiently fluorated products from the sufficiently fluorated products as they are formed, and the return from the dephlegmator direct to the reaction field, of the separated insufficiently fluorated products. The nature of the fluorating agent is immaterial.

In its more specific aspect, our process comprises controlling the conditions of the reaction to minimize the formation of over-fluorated products and controlling the temperature and pressure of the dephlegmator to approximate the vapor pressure curve of the fluorated product desired to thereby ensure practically complete separation by condensation of the insufficiently fluorated products.

Our process, because it minimizes the formation of over-fluorated products and because it returns direct from the dephlegmator to the reaction field the insufficiently fluorated products, results in an extremely high yield of the fluorated product desired.

For the purpose of more clearly disclosing our process we have shown in Figs. 1 and 2 diagrammatic illustrations of two forms of apparatus wherein the individual steps may be carried out.

The apparatus disclosed in Fig. 1 comprises a reaction chamber 20 connected to a dephlegmator 24 through a fractionating column 23. The top of the dephlegmator is connected to two serially arranged washers 25 and 26 and washer 26 is in turn connected in series to a drier 27. At its upper end the drier 27 is connected through a condenser 32 to a liquid receiver 32.

The reaction chamber 20 is provided with heating means, herein shown as a steam or hot fluid jacket 23a. The reaction chamber is also provided with an opening 22, which opening is covered by means of a removable cover, and an opening 22a is provided in the bottom of the reaction chamber. The opening 22 may be used for the supply of raw material while the opening 22a may be used for the removal of the residual products. The reaction chamber 20 may also, if desired, be provided with reacting materials from the supply chamber 21 by means of the pump 36 herein shown as a gas chamber. The reaction chamber 20 is also provided with a suitable safety release diaphragm 34 and with a pressure gauge 35.

The dephlegmator is provided with cooling means which in Fig. 1 is shown in the form of a jacket 28 for cooling fluid.

Washers 25 and 26 are provided with a diluted aqueous solution of caustic soda and this solution may be replenished periodically from supply chambers 29 and 30 respectively. The drier 27 contains a concentrated solution of sulphuric acid and this solution may likewise be replenished periodically from the supply chamber 31.

The temperature of the dephlegmator 24 is controlled in accordance with the pressure employed so that the pressure temperature conditions are in the neighborhood of the vapor pressure curve of the compound desired. The pressure within the system is obtained in this particular case by correlating the discharge through the valve 32a to the reaction rate. This valve may be either manually or automatically controlled.

As a specific example, dichloro-difluoro methane may be obtained by interacting carbon tetrachloride with a fluorinating agent in the presence of a catalytic agent in the reaction-chamber 20 and removing the dichloro-difluoromethane from the dephlegmator as it is formed. For instance, carbon tetrachloride is introduced into the reaction chamber from the supply chamber 21 and a fluorating agent $SbF_3$ together with a catalyst such as $SbCl_5$ are introduced into the reaction chamber 20 through the removably covered opening 22. The reaction may be initiated and accelerated by warming the reaction chamber 20 as for example by maintaining the steam jacket 23 under a steam pressure of about 90 lbs. gauge. The gaseous reaction products rise through the fractionating column 23 and the reflux for the column is obtained from the dephlegmator 24. The temperature of the dephlegmator is maintained at approximately the proper temperature by circulating water through the jacket 28 at about a temperature of 15 to 20° C. when the pressure in the reaction chamber is maintained at about 50 lbs. At this temperature and pressure, $CCl_2F_2$ is obtained from the top of the dephleg-

Obr. 5. **Patent o přípravě freonů z roku 1930** (cit.[31]), 3. strana (na str. 1 a 2 jsou nákresy aparatur)

tehdy používala jako chladivo oxid siřičitý[14]. Po katastrofických událostech v roce 1929 se ale řada domácností začala provozu domácích lednic obávat[6,33]. Takový stav nemohla společnost Frigidaire pro svou expanzi potřebovat a náladu veřejnosti mohl změnit objev bezpečného chladiva. To vysvětluje angažovanost koncernu GM ve vývoji nového bezpečného chladiva, přitom šéfům patrně velice záleželo na tom, aby se jeho vývoj datoval už rokem 1928 (podle Ketteringova patentu), a tudíž nebyl chápán až jako následná reakce na tragické události v roce 1929 (cit.[14]).

### 4.2. Nejasnosti kolem struktury prvního freonu

Kromě dvojího datování vznikla ještě další otázka týkající se vzniku freonů, a to která sloučenina byla tou první, kterou Albert Henne jako cílové chladivo připravil. V přednášce na schůzi Americké chemické společnosti v roce 1930 Thomas Mitgley mluvil o dichlordifluormethanu $CF_2Cl_2$, stejná sloučenina figuruje i v publikaci[31], která je tištěnou formou přednášky. Také v patentu[32] je shodně uváděn dichlordifluormethan $CF_2Cl_2$. Ovšem o 7 let později v přednášce na schůzi Americké chemické společnosti, při které Thomas Mitgley přebíral Perkinovu medaili za rok 1937, opakovaně hovořil o dichlor**mono**fluormethanu $CHFCl_2$. Jeho řeč byla přepsána do publikace[20], a tak také v jejím textu je tento monofluorderivát několikrát písemně zmíněn jako první vyvinuté chladivo (proto článek[15] uvádí jako první syntetizovanou sloučeninu dichlorfluormethan R-21 a ne dichlordifluormethan R-12). Jmenování jiné než původně uváděné struktury[32] tak nelze vysvětlit jako náhodný omyl. Nabízí se ale vysvětlení, že v Midgleyově skupině se roku 1930 mluvilo i o dichlormonofluormethanu (například v souvislosti s optimalizací výroby $CF_2Cl_2$) a delší časový odstup (ve kterém se Midgley již zabýval jinými úkoly, hlavně v oblasti přírodního a syntetického kaučuku) tak zapříčinil záměnu, která vyvolala mnoho diskusí. V tomto případě všechny nejasnosti vysvětlil Albert Henne, který jako graduovaný chemik a hlavní aktér přípravy jednoznačně potvrdil, že první cílovou sloučeninou byl dichlordifluormethan $CF_2Cl_2$.

### 4.3. Výroba a použití freonů

V roce 1930 firmy General Motors a DuPont založily společnost Kinetic Chemical Company[33,34], která v následujícím roce spustila výrobu velkého množství dichlordifluormethanu, prodávaného pod obchodním názvem Freon-12 (firma DuPont zavedla pro fluorované uhlovodíky obchodní značku freony[33,34]. Chlor-fluorované uhlovodíky se označují zkratkou CFC (Freon-12 se uvádí také jako CFC-12 nebo R-12, značení freonů viz cit.[34]). Do roku 1935 firma Frigidaire a další výrobci prodali ve Spojených státech 8 milionů nových chladniček[33] používajících Freon-12. V roce 1932 společnost Kinetic Chemical Company začala vyrábět rovněž trichlorfluormethan (Freon-11), který hned použila v první domácí klimatizační jednotce[33]. V roce 1936 začala (s odborným přispěním Midgleye[9]) vyrábět také hydrochlorfluoruhlovodíky HCFC, označované jako „měkké“ freony.

Freony se staly preferovaným chladivem ve velkých chladírenských zařízeních[34,36,37]. Koncem 50. a začátkem 60. let 20. století díky freonům došlo ke značnému rozšíření klimatizačních jednotek v domácnostech a kancelářských budovách a vzrostl zájem i o klimatizované automobily. Produkce freonů neustále vzrůstala, protože se freony používaly i jako hnací plyny ve sprejích sloužících jako barvy, prostředky proti hmyzu, laky na vlasy, kondicionéry, desinfekce a další produkty zdravotní péče. Před rokem 1987 se ve světě spotřebovávalo okolo 1,1 mil. tun freonů ročně, z toho na dnešní ČR připadalo přes 5500 tun, tedy přibližně 0,5 % světové spotřeby[37].

### 4.3. Štěpení freonů ve stratosféře a ozonová díra

Naprostá většina z vyrobeného obrovského množství freonů se dostávala do atmosféry. Přitom se negativně prosazuje jejich stálost. Životnost jednotlivých typů freonů v atmosféře je v desítkách až stovkách let[35] (u Freonu-12 je atmosférický poločas rozpadu 100 let[35]). Jejich přítomnost v atmosféře nezpůsobuje žádné zdravotní potíže, ale jejich molekuly se dostávají až do stratosféry, kde způsobují vážné problémy. V roce 1974 vědci M. J. Molina a R. S. Rowland ve svém článku v časopisu Nature[38] poukázali na možnost jejich rozkladu působením UV záření a na jejich následný vliv na ozonovou vrstvu. UV záření ve stratosféře štěpí molekuly chlorfluoruhlovodíků na radikály[36]. Nebezpečný je primárně vzniklý chlorový radikál $Cl^{\bullet}$, který následně reaguje s molekulou ozonu $O_3$, čímž vzniká nový radikál $ClO^{\bullet}$. Ten v reakci s další molekulou ozonu $O_3$ regeneruje původní radikál. Tímto cyklem může jeden chlorový radikál rozložit až 100 000 molekul ozonu[37]. Freony tak výrazně snižují obsah ozonu ve stratosféře, což je znepokojivé, neboť ozonová vrstva působí jako filtr ultrafialového záření s vlnovou délkou 280–320 nm (typu B a C), které je karcinogenní a poškozuje zrak[35,38].

V důsledku nízkých teplot a převažujícího cirkulárního proudění je rozklad ozonu nejvýraznější v polárních oblastech, kde vzniká tak zvaná ozonová díra[39]. Ozonová díra byla poprvé pozorována počátkem 80. let 20. století nad Antarktidou. V roce 1985 tam poklesla koncentrace ozonu na polovinu dlouhodobého průměru. Rekordní snížení bylo zaznamenáno v letech 1992 až 1993. Mechanismus zhoubného působení freonů na ozonovou vrstvu byl mnoha měřeními potvrzen a vědci Mario J. Molina a F. Sherwood Rowland spolu s Paulem J. Crutzenem se za svá zjištění dočkali v roce 1995 Nobelovy ceny za chemii[39].

Pro zachránění ozonové vrstvy bylo třeba provést některá zásadní opatření. Ukázalo se, že k radikálové reakci, která ničí molekuly ozonu, nejvíce přispívají tzv. tvrdé freony (CFC). Proto byly do určité doby nahrazovány tzv. měkkými freony – hydrochlorofluorouhlovodíky (HCFC), jejichž stálost v atmosféře je nižší[35,37]. I to bylo vzhledem ke kritickému ohrožení ozonové vrstvy nepřijatelné. Navíc i měkké freony vykázaly výrazný příspěvek ke skleníko-

vému efektu[35]. Pod patronátem programu OSN na ochranu životního prostředí (UNEP) byla v roce 1985 podepsána Vídeňská úmluva, zavazující signatářské země omezit únik freonů do atmosféry. V roce 1987 byl podepsán prováděcí dokument známý jako Montrealský protokol[36,41]. V letech 1990 a 1992 byly přijaty dva zpřísňující dodatky (tzv. Londýnský a Kodaňský z roku 1992), cit.[36,41]. Na základě těchto zpřísnění průmyslové země ukončily výrobu freonů v roce 1996, státy Evropské unie již v roce 1994 (cit.[39]). V ČR je použití tvrdých freonů zakázáno od roku 1995, zákaz recyklovaných tvrdých freonů je platný od roku 2004 a úplný zákaz měkkých freonů vstoupil v platnost v roce 2015 (cit.[40]). Také asijské země měly ukončit produkci freonů do roku 2010, ve skutečnosti se tak zatím neděje, především Čína stále produkuje značné množství trichlorfluormethanu CFC-11 (cit.[42]). Navíc je stále třeba počítat s úniky freonů z vyřazovaných chladicích zařízení. NASA vypracovala předpověď (cit.[43]), podle které se má přibližně v roce 2060 kvalita ozonové vrstvy vrátit na úroveň roku 1980. Vzhledem ke stálým únikům freonů do atmosféry se tento optimistický předpoklad ale nemusí vyplnit.

## 5. Závěr

Olovnatý benzín a podobně i freony byly lidskou společností zavrženy až v samém konci 20. století. Má být s nimi zavržen i jejich původce Thomas Midgley, Jr., který byl v té době už 50 let po smrti? Vysoká škodlivost jeho produktů se projevila až s jejich obrovskou spotřebou. To ale znamená, že společnost v určité fázi svého vývoje kvalitní benzíny i bezpečná chladiva nutně potřebovala. Dalo by se říci, že Thomas Midgley svými produkty „trefil hřebík na hlavičku“. Přesnější ale je, že to byla trefa jeho šéfů, on byl „pouze“ osobou, která svým pracovním zápalem a kreativitou jejich zadání splnila (podle tehdejších kritérií) na podtrženou jedničku.

Od doby jeho činnosti musela uplynout dlouhá doba, než se svět naučil s vědeckými poznatky správně zacházet a s jejich uplatněním počkat až po vyjasnění všech jejich předností a nedostatků. Taková praxe a opatrnost nebyla v první polovině 20. století běžná a často ani uskutečnitelná. Firmy Frigidaire a DuPont (a tím ještě méně samotného Thomase Midgleye) není možno obviňovat z „neodpovědného“ uvedení freonů na trh, protože ve 30. letech 20. století nebyla možnost zkoumat fotolytické štěpení freonů ani jejich reakci s ozonem ve stratosféře.

Jiná situace byla při zavádění olovnatého benzínu. V tomto případě nemá Thomas Midgley čistý štít, ale hodně špíny spadá i na jiné. Od samého počátku Midgley věděl o vysoké toxicitě tetraethylolova a podílel se na jejím zatajování před veřejností, i když v tomto směru vykonali možná větší úsilí zejména Charles Kettering a Robert Kehoe. Thomas Midgley i ke své vlastní škodě hrubě podceňoval toxicitu olova a vůbec ji nebral v úvahu u spalin olovnatého benzínu. Nedokázal si představit (a možná ani nechtěl) množství olova, které se ze spalin dostane do životního prostředí a považoval ho za zanedbatelné vedle jiných zdrojů. Zcela opustil ethanolové řešení nežádoucího klepání motorů, které zpočátku prosazoval. K jeho pozdějšímu postoji je možno jako omluvu uvést, že se podřídil nátlaku jeho šéfa Ketteringa i vedení firmy GM jako zaměstnavatele. Rozvoj olovnatých benzínů a potlačení všech obav z jejich užívání velice umožnily americké předpisy, které veškeré testy nových výrobků přenášely na jejich producenty. U přípravku ETHYL si tak firma GM prostřednictvím práce Roberta Kehoea mohla pohodlně a dlouhodobě zajišťovat příznivé výsledky.

Na začátku 40. let dvacátého století stanul Thomas Midgley na vrcholu své vědecké kariery a vydobyl si všeobecné uznání. V roce 1941 získal své nejprestižnější ocenění, když mu Americká chemická společnost udělila Priestleyho medaili. Cítil ale, že mu ubývají síly, omezil svá veřejná vystupování a pracovní aktivitu. Chtěl dát příležitost mladým. Jako prezident Americké chemické společnosti na výročním zasedání v roce 1944 přednesl svůj projev s názvem „Důraz na mládež“. Žádoucí podporu mladých zdůvodnil analýzou záznamů Patentového úřadu Spojených států amerických, které ukázaly, že 90 % ze skupiny vynikajících vynálezů podali muži mladší 45 let.

V roce 1940 se Midgley trvale přestěhoval do svého luxusního sídla ve Worthingtonu v Ohiu, kde si chtěl užívat jeho pohodlí a klidu[9]. Do jeho plánů ale krutě zasáhla nemoc. Na podzim roku 1940 se stal po akutním záchvatu poliomyelitidy[1,2,6,9,17] rázem polovičním invalidou. Nemohl ovládat spodní polovinu svého těla. S touto tělesnou nemohoucností, která ho velmi tížila, bojoval svým technickým přístupem – vybudoval si systém kladek, které mu umožňovaly přesun v místnosti. Toto zařízení se mu ale stalo osudným. Dne 2. listopadu 1944 byl nalezen mrtev důsledkem uškrcení ve spleti lanek kladkového zařízení. Koroner do své zprávy uvedl, že šlo o sebevraždu[18]. Také Midgleyův přítel Boyd, když tuto zlou zprávu oznamoval vdově, jí řekl, že nešlo o nehodu. Thomas Midgley byl ovšem tak váženou a uznávanou osobou, kterou se společensky nehodilo spojovat se sebevraždou, takže oficiálně se udávalo, že šlo o nešťastnou náhodu. Do možnosti plánované sebevraždy dobře zapadá Midgleyovo předcházející bilancování jeho života a dosti vypovídající epitaf[6,18], který si několik měsíců před svou smrtí připravil: „This one did a lot of living in a mighty little while.“ (cit.[18]). Někdy se uvádí, že Midgleyův tragický konec je boží trest nebo důsledek prokletí[6], které si vysloužil za ohrožení lidstva svými vynálezy. Ale spíše než kletba měl vliv na jeho smutný konec dlouhodobý kontakt s olovem a dalšími otravnými látkami, které postupně decimovaly celé jeho tělo i mozek.

Na Midgleyově pohřbu kazatel přečetl z Bible známý verš: „Nic jsme na svět nepřinesli a nic si také neodneseme.“ (1 Tim 6,7). Při odchodu k tomu Charles Kettering poznamenal, že v případě Thomase Midgleye by bylo vhodné doplnit: „ale můžeme toho hodně nechat za sebou pro dobro světa.“ (cit.[17]). A nyní, 80 let od jeho smrti (2. 11. 1944), musíme záznam jeho životního příběhu

zakončit stále nevyřešenou otázkou: Bylo to vše pro dobro světa?

LITERATURA


1. https://en.wikipedia.org/wiki/Thomas_Midgley_Jr, staženo 1. 2. 2024.
2. https://www.britannica.com/biography/Thomas-Midgley-Jr, staženo 1. 2. 2024.
3. https://www.bbvaopenmind.com/en/science/research/thomas-midgley-harmful-inventor-history/, staženo 1. 2. 2024.
4. https://www.smithsonianmag.com/smart-news/one-man-two-deadly-substances-20th-century-180963269/, staženo 12. 2. 2024.
5. McNeill J. R.: *Something New Under the Sun: An Environmental History of the Twentieth-Century World.* Norton, New York 2001. Citováno podle recenze knihy, viz https://web.archive.org/web/20040328013401/http://dizzy.library.arizona.edu/ej/jpe/volume_9/1101bess.html, staženo 1. 2. 2024.
6. https://zpravy.aktualne.cz/ekonomika/auto/antihrdina-minuleho-stoleti-kdysi-byl-povazovan-za-genia-dne/r~95a23856e13011e99ec9ac1f6b220ee8/, staženo 1. 2. 2024.
7. https://zoom.iprima.cz/veda-a-technika/thomas-migley-olovo-freony, staženo 1. 2. 2024.
8. https://www.famousscientists.org/thomas-midgeley-jr/, staženo 1. 2. 2024.
9. https://www.daytoninnovationlegacy.org/midgley.html, staženo 1. 2. 2024.
10. https://www.daytoninnovationlegacy.org/kettering.html, staženo 1. 2. 2024.
11. https://environmentalhistory.org/people/charles-f-kettering-and-the-1921-discovery-of-tetraethyl-lead/, staženo 6. 2. 2024.
12. Seyferth D.: Organometallics *22*, 2346 (2003).
13. Seyferth D.: Organometallics *22*, 5154 (2003).
14. Giunta C. J.: Bull. Hist. Chem. *31*, 66 (2006).
15. McLinden M. O., Huber M. L.: J. Chem. Eng. Data *65*, 4176 (2020); https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jced.0c00338.
16. Kitman J. L.: *The Secret History of Lead*. The Nation, March 2000, https://www.thenation.com/article/archive/secret-history-lead/, staženo 2. 2. 2024.
17. Kettering C. F.: *Biographical Memoir of Thomas Midgley, Jr. 1889–1944*. Presented to the Academy at the Annual Meeting 1947; https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=memoir+of+Thomas+Midgley, staženo 1. 2. 2024.
18. Boyd T. A.: J. Am. Chem.Soc. *75*, 2791 (1953).
19. https://en.wikipedia.org/wiki/Charles_F._Kettering, staženo 3. 4. 2024.
20. Midgley T., Jr.: Ing. Eng. Chem. *29*, 241 (1937).
21. Viana H. E. B., Porto P. A.: J. Chem. Educ. *90*, 1632 (2013); dx.doi.org/10.1021/ed300098d
22. Midgley T., Jr. (GM Corporation): US patent No. U.S. 1,571,862 („Methods and Means for Using Motor Fuels“).
23. Midgley T., Jr. (GM Corporation): US patent No. U.S. 1,573,846 („Prevention of Fuel Knock“).
24. Midgley T., Jr.: Ing. Eng. Chem. *17*, 827 (1925).
25. https://en.wikipedia.org/wiki/Tetraethyllead, staženo 19. 2. 2024.
26. Navrátil T., Rohovec J.: Vesmír *85*, 518 (2006).
27. https://en.wikipedia.org/wiki/Clair_Cameron_Patterson, staženo 19. 2. 2024.
28. https://cs.wikipedia.org/wiki/Olovnat%C3%BD_benz%C3%ADn, staženo 19. 2. 2024.
29. Midgley T., Jr., Henne A. L.: Ing. Eng. Chem. 22, 542 (1930).
30. Kettering C. F. (Frigidaire Corporation): US 1886,339. („Refrigerating Apparatus“).
31. Midgley T. Jr., Henne A. L., McNary R. R. (Frigidaire Corporation): US 1,930,129. („Manufacture of Aliphatic Fluoro Compounds“).
32. Locke F. G., Brode W., R., Henne A. L.: Ind. Eng. Chem. *56*, 1726(1934).
33. https://www.thoughtco.com/history-of-freon-4072212, staženo 19. 2. 2024.
34. https://en.wikipedia.org/wiki/Freon, staženo 19. 2. 2024.
35. https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_refrigerants, staženo 19. 2. 2024.
36. https://cs.wikipedia.org/wiki/Freon, staženo 19. 2. 2024.
37. https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/chlorofluorouhlovodiky-cfc, staženo 19. 2. 2024.
38. Molina M. J., Rowland R. S.: Nature *249*, 810 (1974).
39. https://cs.wikipedia.org/wiki/Ozonov%C3%A1_d%C3%ADra, staženo 19. 2. 2024.
40. https://achs.cz/rady-klimatizace/chladiva-poskozujici-ozonovou-vrstvu/, staženo 19. 2. 2024.
41. https://cs.wikipedia.org/wiki/Montrealsk%C3%BD_protokol, staženo 19. 2. 2024.
42. https://www.e15.cz/magazin/vedci-zjistili-ze-nekdo-opet-ve-velkem-vypousti-freony-1347045, staženo 7. 3. 2024.
43. https://svs.gsfc.nasa.gov/30602, staženo 19. 2. 2024.

**P. Holý** *(Czech Chemical Society, Chemicke listy, Prague, Czech Republic):* **Who Was Thomas Midgley, Jr.**

Thomas Midgley, Jr. (1889–1944) was an American scientist and inventor. During his lifetime, he became a highly respected figure. He is best known for his discoveries of tetraethyllead and CFCs. Only as late as in the end of the 20th century he began to be blamed for the extensive environmental damage these substances caused. The article tries to summarize the available data on all the circumstances of his research work and thus show to what extent he is responsible for their harmful effects on the environment.

Keywords: Thomas Midgley, Jr., Charles Franklin Kettering, tetraethyllead, leaded gasoline, lead poisoning, CFCs, ozone hole

Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.