

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 7.

LWÓW, LIPIEC 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. Dⁿ KAZIMIERZ KLING

S. MANTEL.

TERMICZNY ROZKŁAD WĘGLOWODORÓW GAZOWYCH.

(Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego).
(Komunikat 9).

Jednym ze źródeł technicznego otrzymywania wodoru jest termiczny rozkład węglowodorów. Jako produkty wyjściowe mogą służyć gaz ziemny, koksowniczy, świetlny, ewentualnie zgazowane ciężkie oleje i mazie.

Rozkład węglowodorów jest reakcją endotermiczną i prowadzi z reguły do powstawania wodoru, oraz sadzy. Ciepło tworzenia metanu¹⁾ wynosi w 18° 18 300 kal. w — 237° 16300 kal.

Wszystkie węglowodory parafinowe rozkładają się stopniowo, tak, że w rezultacie powstaje metan, który mimo, że ma mniejsze ciepło tworzenia rozkłada się najtrudniej.

Daty stałej równowagi obliczone według równania Nernsta

$$-RT \log_e K - RT \log_e \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} = 16300 + 6,6 T \ln T + 0,0008 T^2 - 0,0000002 T^3 - 26 T$$

zgodzają się z datami eksperymentalnymi²⁾.

Wartości stałej równowagi według Pringa i Fairlie³⁾ są podane poniżej:

T°	823	1473	1573	1673
K	0,64	0,00244	0,0015	0,0009

¹⁾ Lewis i Raydall J. Am. Chem. Soc. 37, 467. (1915).

²⁾ M. Mayer, Altmaier, Ber. 40, 2134. (1907).

³⁾ Pring, Fairlie J. Chem. Soc. 40, 91. (1912).

Równowagi między wodorem i metanem podają Mayer i Altmaier¹⁾:

temp.	300	400	500	600	700	800	850
% CH_4	96,9	86,2	62,5	31,7	11,0	4,4	1,6
% H_2	3,1	13,8	37,5	68,3	88,9	95,6	98,4

Literatura, odnosząca się do rozkładu węglowodorów, a w szczególności metanu, jest bardzo obszerna. Jednakże nie wszystkie prace i nie we wszystkich szczegółach są zgodne ze sobą. Pochodzi to zapewne stąd, że nie zawsze dostatecznie silnie podkreślano ten fakt, że szybkość reakcji rozkładu $CH_4 \rightarrow C + H_2$ i równowaga chemiczna pomiędzy CH_4 i H_2 zależne są w wysokiej mierze od charakteru aparatury w której się reakcję przeprowadza, oraz od warunków fizycznych i chemicznych, towarzyszących rozkładowi.

Nieprzestrzeżenie tych okoliczności sprawia, że dwaj badacze prowadząc rozkład w tych samych pozornie warunkach otrzymują dwa różne wyniki.

Co się tyczy szybkości przebiegu reakcji to Dominik²⁾ n. p. zaznacza, że w 1200° reakcja rozkładu metanu przebiega z dostateczną dla techniki szybkością.

Bone i Coward³⁾ stwierdzają, że rozkład metanu następuje w temperaturach pomiędzy 500 — 1200° , przyczem szybkość rozkładu zależy od temperatury i jest n. p. w 985° sześćdziesiąt razy większą niż w 785° . Według Magnusa⁴⁾ następuje rozkład zupełny w temperaturze intensywnego białego żaru, Barthelot⁵⁾ podaje, że w rurze kwarcowej dopiero w temperaturze 1300 — 1325° rozkłada się metan w 98,39%. Mają przytem powstawać C_2H_2 , oraz C_2H_6 . Zaprzeczają temu Bone i Coward⁶⁾, którzy twierdzą, że małe ilości acetyleny i innych węglowodorów nienasyconych powstają tylko wtedy, gdy ilość metanu przewyższa 60%.

Przy uwzględnieniu pewnych sprzeczności w wynikach doświadczeń poszczególnych autorów można jednak przyjąć, że szybkość reakcji rozkładczej powyżej $1000^\circ C.$ jest już dostatecznie dużą, ażeby znaczną część metanu rozłożyć. Nie można natomiast jeszcze przy tej temperaturze, praktycznie biorąc, doprowadzić do otrzymania technicznie wystarczająco czystego wodoru.

Dość duże również rozbieżności panują w zakresie ustalania się równowagi wobec katalizatorów i bez nich. Jak wiadomo, metale znacznie przy-

¹⁾ M. Mayer i Altmaier l. c.

²⁾ Dominik Przemysł Chem. **9**, 1. (1925).

³⁾ Bone i Coward Proc. Chem. Soc. **24**, 167 Chem. Ztg. (1908) II, 773.

⁴⁾ Magnus Pogg. Ann. **90**, 1.

⁵⁾ Barthelot Compt. rend. **140**, 905—914.

⁶⁾ Bone i Coward Proc. Chem. Soc. **24**, 167.

spieszają reakcję. I tak n. p. Smoleński¹⁾ podaje, że przy użyciu kontaktu *Fe* i sadzy w 1000°C. powstaje 46,6% H_2 z CH_4 , z etylenu zaś w tej temperaturze 59,0% H_2 . W przeprowadzonych doświadczeniach nie stwierdzono powstawania innych węglowodorów przy rozkładzie metanu.

W obecności *Mg*²⁾ następuje rozkład metanu w 725°, przyczem tworzy się Mg_2C_3 . W obecności *Al*³⁾ następuje on w pobliżu temperatury topnienia (675°). *Ni* oraz *Co* przyspieszają rozkład tak, że zaczyna się on w 250°, zaś w 850° gaz zawiera 1,6% CH_4 ⁴⁾.

Sucha gąbka platynowa podobnie przyspiesza rozkład metanu⁵⁾.

Te czynniki jak szybkość rozkładu, oraz stała równowagi są bardzo ważne jeśli chodzi o otrzymanie wodoru z węglowodorów.

St. John⁶⁾ pierwszy wpadł na pomysł otrzymywania wodoru z gazu węglowego dla celów technicznych przez przeprowadzenie go nad warstwą rozżarzonego koksu.

Podobnie przeprowadzają gaz nad koksem, Oechelhauser, Lessing⁷⁾, Rincker i Wolter⁸⁾ (dla olei i mazi) Ellis⁹⁾, przyczem powstała z rozkładu sadza pozostaje w piecu.

W wypadku, gdy jako główny cel rozkładu metanu czy gazów węglowodorowych, postawi się otrzymywanie sadzy, czynniki powyżej omówione może nie powinny stanowić tak bardzo ważnych okoliczności. Gdyż wówczas powinno to pierwszorzędną rolę odgrywać, jakiego rodzaju sadzę można uzyskać w tych czy innych warunkach.

Rozkład węglowodorów z równoczesnym otrzymywaniem sadzy na wypełnieniach ogniotrwałych przeprowadzają Barth¹⁰⁾ Lowe¹¹⁾ American Nitro Produkt Co.¹²⁾ oraz Brownlee i Uhlinger¹³⁾. Ci ostatni w patencie 1920 roku¹⁴⁾ ogrzewają stopniowo węglowodory w komorach, celem lepszego wyzyskania ciepła, przyczem temperatura w pierwszej komorze jest 500—900°, w drugiej 1100—1300°. Berl.-Anh. Met. Fabrik¹⁵⁾ stosuje trzy komory o temperaturach 700—800°, 900—1000°, oraz 1200—1400°.

1) Smoleński Przemysł Chem. 11, 175. (1927).

2) Nowak Z. physik. Chem. 72, 513.

3) Kusuczow Ber. 40, 2871 (1907).

4) Mayer i Altmaier l. c.

5) Wieland Ber. 45, 2614. (1912).

6) P. ang. 1466 (1876)

7) P. ang. 15071 (1909)

8) P. franc. 391867, 391868 (1908). P. niem. 174253, 210431.

9) P. am. 1092902.

10) P. am. 1129925.

11) P. am. 1174511.

12) P. niem. 305455

13) P. am. 1168931, 1265043.

14) P. am. 1363488.

15) P. niem. 312546.

Herman¹⁾ stosuje stojący piec obrotowy, przepuszczając gazy przez szereg dysz z obrotowego cylindra na koncentryczną rozgrzewaną powierzchnię. Celem równoczesnego uzyskania azotu stosuje on²⁾ dla podgrzania pieca również gaz, który spala się zupełnie do CO_2 . Szarwasy³⁾ ogrzewa gazy drogą elektryczną oporową lub łukiem. Reakcja odbywa się w piecu obrotowym, przyczem powierzchnię reakcyjną stanowi węgiel z poprzednich rozkładów. Fabryka Plania - Werke zainstalowała w Jugosławji na podstawie patentu Szarwasyego⁴⁾ urządzenie w którym rozkłada się gaz ziemny w temperaturze około 2000° w rurze węglowej. Powstająca przyrozkładzie sadza narasta w dość zbitej postaci na ścianach rury węglowej. Po zapchaniu przewodów rozbija się ją i uzyskuje obok wodoru wysokowartościowy, dobrze przewodzący, bo już częściowo zgrafitowany, wolny od popiołu materiał do przeróbki na elektrody dla fabryk aluminium. Czy i w tej instalacji stosuje Szarwasy ogrzewanie elektryczne — jest wątpliwe.

Bemag — Bunte, oraz Frank⁵⁾ rozkładają gaz na rozgrzanych powierzchniach koksowych, przedtem jednak usuwają z gazu CO_2 i CO .

Dominik⁶⁾ uważa, że ponieważ reakcja $CH_4 = C + 2H_2$ nie wykorzystuje zupełnie metanu, racjonalniejszym jest w wypadku produkcji wodoru stosowanie reakcji $CH_4 + 2H_2O$ wzgl. $CH_4 + HO$, która przy użyciu Ni jako katalizatora przebiega do końca.

Podobnie Diefenbach i Moldenhauer⁷⁾ proponowali przepuszczenie węglowodorów z parą wodną przez ogrzane przestrzenie ew. przez ogrzewane elektrycznie siatki z Ni , Co lub Pt . BASF⁸⁾ prowadzi mieszaninę węglowodorów i pary wodnej przez magnezję napojoną Ni/NO_3 w $800-1000^{\circ}$.

Zjawisko rozkładu węglowodorów może być wykorzystanem pod względem przemysłowym w dwu kierunkach. Przedewszystkiem reakcję rozkładczą można zużytkować do produkcji wodoru, a dalej dla syntezy amoniaku, lub też nie idąc do końca z reakcją, a zadawalając się kilkunastu lub kilkadziesiątprocentowym rozkładem, produkować tylko sadzę.

Pragnąc zebrać materiał, odnoszący się do rozkładu węglowodorów w pierwszym rzędzie gazu ziemnego, przystąpiono do przeprowadzenia tego procesu na skalę zbliżoną do skali fabrycznej. Wyniki tych prac przedstawiono w niniejszym komunikacie.

1) P. niem. 290883.

2) P. niem. 303881.

3) P. niem. 380495.

4) P. franc. 625076.

5) P. am. 1107926.

6) Dominik Przemysł Chem. 9, 1 (1925).

7) P. niem. 229406, 226609.

8) P. niem. 296866.

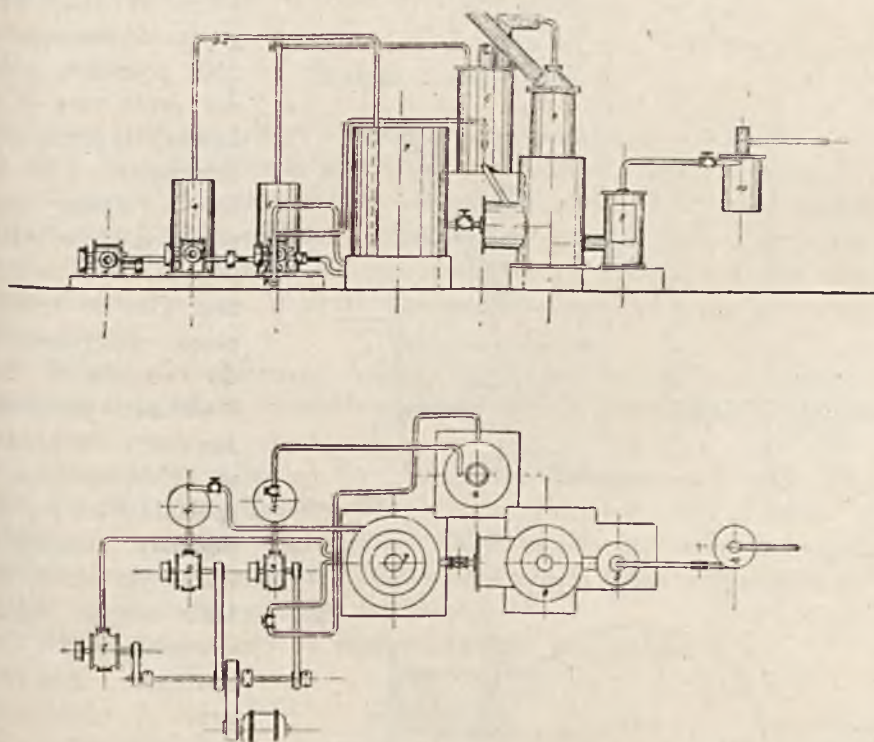
Chodzi bowiem o to, że wobec znacznych sprzeczności jakie zaobserwować można w publikacjach, wyniki prac, które wykonane zostały na większą skalę, aniżeli laboratoryjną, będą ciekawe ze względu na to, że mogą stanowić przyczynek do pewnych przemysłowych, czy technicznych wniosków.

Opis aparatu.

Celem przeprowadzenia doświadczeń zbudowano aparaturę wedługłączonych rysunków (1 i 2).

Właściwy piec δ składa się z dwu części i hełmu.

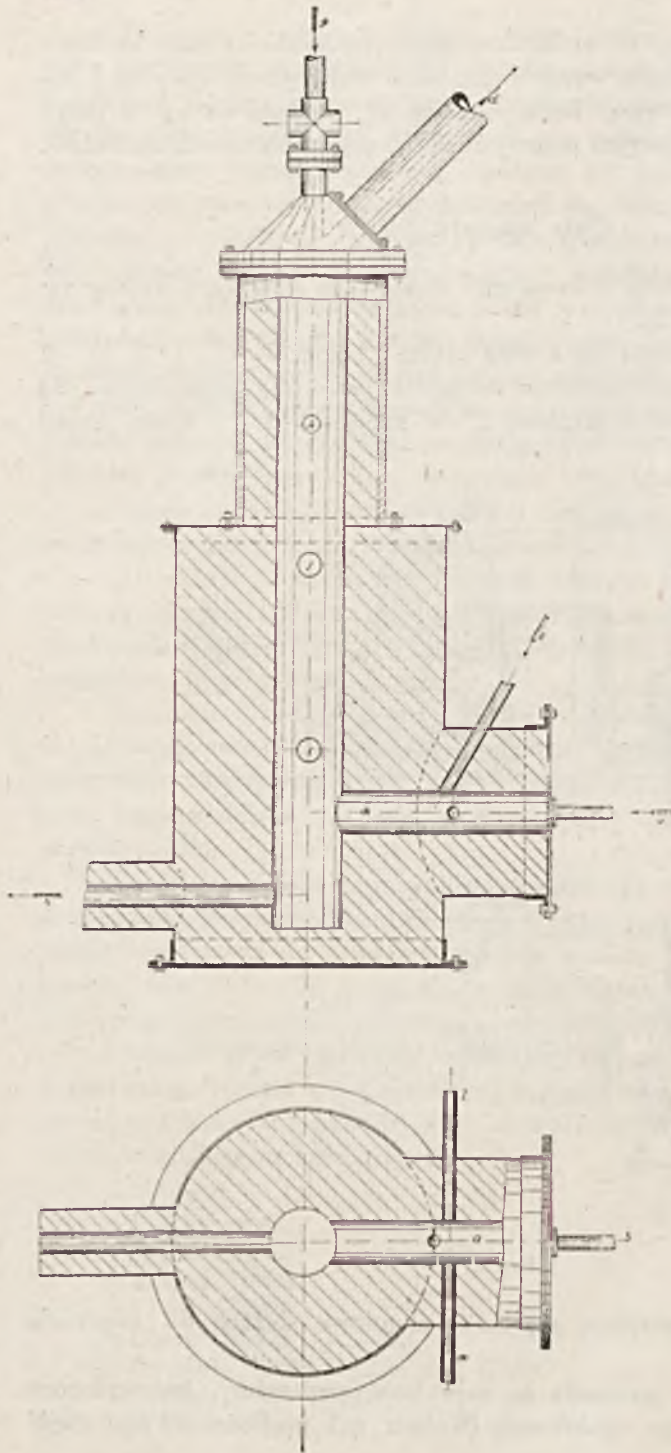
Dmuchała 2 pędzona motorem dostarcza powietrza, potrzebnego do spalania gazu, który pcha dmuchała 3. W miejscach i i j dolnej części



Rys. 1.

pieca, oraz k górnej znajdują się rurki alundowe służące do mierzenia temperatury.

Część dolna pieca, narażona na najwyższe temperatury, jest wyłożona cegłą szamotową wysoko ogniotrwałą (Kulmiz qx) grubości 22 cm. część



Rys. 2.

górna posiada wyłożenie z ogniotrwałej mączki szamotowej grubości 7 cm. Średnica wewnętrzna pieca wynosi 150 mm.

Podczas biegu gorącego pieca, powietrze pchane przez dmuchawę *e*, przechodzi najpierw przez podgrzewacz 7 ogrzewany palnikiem *N*, systemu Nikla. Podgrzane do temperatury 550° powietrze wchodzi przez rurę *b* do komory i przez płytę dziurkowaną do kolana *a* i dolnej części pieca, w której następuje mieszanie się z gazem. Gaz do opalania pieca podgrzewa się do temperatury 400° i wchodzi przez ukośną rurę *c* do komory, w której zaczyna się spalanie. Piec jest wypełniony materiałem ziarnistym tak, że spalanie odbywa się powierzchniowo. Gazy spalinowe, uchodzące przez *f*, obok azotu zawierają tylko CO_2 . Podczas biegu gorącego, doprowadzenie gazu do rozkładu *g*, oraz ujście gazu rozłożonego *h*, są zamknięte. Gaz na początku za-

pala się płomykiem z rurki *l*. Spalanie się gazu można kontrolować przez okienko mikowe *m*.

Po podgrzaniu pieca do potrzebnej temperatury zaczyna się bieg zimny. Zamyka się dopływ gazu opałowego i powietrza, oraz wylot dla gazów spalinowych *d* i wprowadza się gaz do rozkładu, podgrzany uprzednio w podgrzewaczu *6* (wspólny dla gazu opałowego i gazu dla rozkładu) przez wlot *g* do pieca. Gaz rozłożony uchodzi przez wylot *h* i odpylacze *g* i *10*. Przed odpylaczem *10* znajduje się kran pozwalający brać próbki rozłożonego gazu.

Bardzo ważnym jest wybór odpowiedniego materiału ogniotrwałego na wypełnienie ziarniste pieca. Wypróbowano cegły szamotowe wysoko ogniotrwałe Ćmielowskie, Kulmiz xx, Kulmiz qx, oraz cegły magnezytowe. Jedynie te ostatnie wytrzymują w postaci ziarna temperatury do 1700°. Cegła Kulmiz qx nadaje się dobrze na wyłożenie pieca.

Wyniki doświadczeń.

Jako gazu opałowego używano gazu świetlnego o wartości opałowej ca. 4000 *kal*, do rozkładu stosowano gaz świetlny, oraz gaz ziemny.

W danej aparaturze trzeba było zużyć około 22 *m*³ gazu świetlnego o wart. *kal*. 4000 na rozłożenie zupełne 6 *m*³ gazu ziemnego, przyczem stosunek czasu trwania biegu zimnego do gorącego był jak 4:5. Dla urządzeń technicznych wielkich, stosunki cieplne przedstawiałyby się naturalnie zupełnie inaczej.

Na stopień termicznego rozkładu węglowodorów wpływają trzy czynniki: temperatura, szybkość przepływu gazu i stopień rozdrobnienia ziarnistego wypełnienia pieca.

Temperaturę mierzono do 1400° termoogniwem — *Pt — Pt/Rh*, powyżej pyrometrem optycznym Fery'ego. Ponieważ rurki alundowe przepuszczają w wyższych temperaturach nawet sadzę, nie można było podczas rozkładu mierzyć temperatury. Oznaczano przeto tylko temperaturę na początku i końcu biegu zimnego (rozkładu).

Wpływ temperatury na stopień rozkładu podaje tabl. 1.

TABLICA I.

1)	1700°	po 3	min.	1,1%	2)	1650°	po 2	min.	7,1%
	↓	" 5	"	3,1 "		↓	" 4	"	7,4 "
		" 10	"	9,5 "			" 6	"	7,6 "
	1200°	" 12	"	10,4 "			" 7·45	"	7,8 "
						↓	" 9·15	"	7,9 "
						1320°	" 12	"	9,4 "

3)	1700°	po	3:45 min.	6'8%	4)	1600°	po	2 min.	2,8%
	↓	"	5:30	" 6'9 "		↓	"	4	" 4,3 "
	1350°	"	10	" 8'6 "			"	5:30	" 6,3 "
							"	7	" 7,6 "
						1350°	"	11	" 9,5 "
5)	1640°	po	2 min.	7,2%	6)	1600°	po	2:30 min.	0,8%
	↓	"	3:30	" 8,1 "		↓	"	4:40	" 0,7 "
	1320°	"	5	" 9,2 "			"	6	" 0,75 "
							"	7:30	" 1,2 "
						↓	"	9	" 1,6 "
						1300°	"	11	" 2,0 "

W powyższym zestawieniu poszczególne pomiary składu gazów dla danego doświadczenia były robione przy stałych szybkościach przepływu, jednakże dla każdego doświadczenia oddzielnego były one inne. Odnosi się to samo do stopnia rozdrobnienia wypełnienia. Nierozłożone węglowodory liczono jako metan.

Jak już z tablicy I widać szybkość przepływu gazu, a więc czas reakcji ma naturalnie wybitny wpływ na stopień rozkładu. Mimo spadku temperatur naprzykład, przy zmniejszeniu szybkości przepływu, rozkład posuwa się dalej, jak świadczą dane z tabl. 2.

TABLICA II.

Szybkość przepływu gazu w m/sek.	Temperatura mierzona w miejscu k	Pozostaje % CH ₄ .
1,1	920°	4,7
0,90	835°	3,6
0,67	800°	3,2

Zależność stopnia rozkładu od szybkości przepływu przy niezmiennych dwu innych czynnikach (temperatura i stopień rozdrobnienia wypełnienia) podaje tabl. III.

TABLICA III.

Szybkość przepływu gazu w m/sek.	Pozostaje % CH ₄ .
1,2	7,1
1,1	6,8
1,0	7,2 (?)
0,96	4,3
0,81	4,0
0,75	3,1
0,11	0,7

Szybkość przepływu gazu mierzono wycechowaną dyszą, wstawioną w rurociąg.

Wpływ wielkości rozdrobnienia wypełnienia na stopień rozkładu da się wytłumaczyć jedynie katalitycznym działaniem sadzy. Im większe jest rozdrobnienie, a więc powierzchnia na której osiada sadza, tem dalej posunięty jest stopień rozkładu węglowodorów. Z powodu małej ogniotrwałości materiałów, służących jako wypełnienie ziarniste pieca nie można zbyt daleko posuwać rozdrobnienia. Zwiększałoby to również opór przy przepływie gazu i groziłoby zanieczyszczeniem sadzy, wydostającej się z pieca częściami mineralnymi, co obniża jej wartość, a dla niektórych celów czyni nieprzydatną.

W doświadczeniach opisanych użyto wypełnienia o rozdrobnieniu 28 ziarn w litrze. W razie częściowego stopienia, a więc zmniejszenia powierzchni maleje bardzo wyraźnie stopień rozkładu węglowodorów. (Tabl. IV.)

TABLICA IV.

Pozostaje % CH_4 przed stopieniem wypełnienia.	Pozostaje % CH_4 po stopieniu wypełnienia.
0,8	1,5
0,7	1,6
0,75	2,3
1,2	2,5
1,6	2,8
2,0	3,3

Na stopień rozkładu nie wpływa zupełnie rodzaj wypełnienia, co wskazywałoby na to, że jedynie sadza jest katalizatorem.

Jak już wyżej podano rozkładany był gaz świetlny o zawartości 18 % węglowodorów, oraz gaz ziemny o 97 % węglowodorów. Prowadząc rozkład termiczny w tych samych wyrunkach t. zn. w równych temperaturach, przy jednakowej szybkości przepływu gazu, oraz przy tych samych wielkościach wypełnienia otrzymuje się równą ilość nierozłożonego metanu.

Stan równowagi jaki z tego wynika, ustala się początkowo szybko, potem zaś dopiero bardzo wolno, tak, że jeśli chodzi o prawie zupełne rozłożenie węglowodorów, można przyjąć praktycznie, że skład gazu rozłożonego jest bardzo mało zależnym od składu początkowego.

Produktami termicznego rozkładu węglowodorów są wodór i sadza. Węglowodory można rozłożyć do 0,7 %. Dla celów syntezy amonjaku jest to jeszcze za dużo. Metan w ilości 0,7 % nie działa wprawdzie szkodliwie, ponieważ jednak gazy wracają kilkakrotnie wokół, następuje dokoncentrowywanie metanu, tak, że trzeba liczyć się z możliwością zatruwania katyлизatorów. Pozostałe resztki metanu można jednak usunąć łatwo przez wykroplenie.

Sadzę powstającą przy rozkładzie można zużytkować dwojako. Można zostawić ją w piecu i spalać podczas następnego biegu gorącego, proces rozkładu termicznego w aparatach technicznych byłby wtedy samowystarczalnym. Ciepło spalania sadzy wystarczy zupełnie na podgrzewanie pieca do potrzebnej temperatury. Albo też, co jest racjonalniejszym, odzyskiwać ją częściowo z gazów rozłożonych. Da się to uzyskać przez umieszczenie komory odpylającej tuż za piecem, a następnie po ochłodzeniu do 500° odpylacza elektrycznego.

W aparacie stosowanym sadza w małej tylko ilości pozostawała w piecu. Z braku urządzenia elektrycznego do odpylania nie można było oznaczyć ilościowo pozostającej w piecu sadzy. Gdy po ukończeniu biegu zimnego przepuszczano samo powietrze, ustawał spadek temperatury, a nawet czasami można było zaobserwować podniesienie się jej o $5-10^{\circ}$.

Zestawienie wyników.

1. Zebrano literaturę naukową i patentową tyczącą się rozkładu termicznego węglowodorów gazowych.
2. Przeprowadzono próby rozkładu i oznaczono jego zależność od temperatury, szybkości przepływu gazu, oraz rozdrobnienia wypełnienia pieca.
3. Uzyskano z gazu ziemnego wodór zanieczyszczony $0,7\%$ CH_4 . Nie udało się w temperaturze do 1700° osiągnąć większej czystości.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Uebersicht der wissenschaftlichen und Patentliteratur über die thermische Spaltung der gasförmigen Kohlenwasserstoffe gegeben.
2. Es wurden in einer entsprechenden oben beschriebenen Apparatur Kohlenwasserstoffe zersetzt und die Abhängigkeit des Spaltungsgrades von der Temperatur, der Geschwindigkeit des Gasstromes sowie von der Korngrösse der Offenausfüllung bestimmt.
3. Es wurde Erdgas von einem Gehalt von 97% an Kohlenwasserstoffen zersetzt und Wasserstoff mit einem äußersten Gehalt von $0,7\%$ CH_4 erhalten. Bis 1700° konnte keine grössere Reinheit des Wasserstoffes erreicht werden.

Chemisches Forschungsinstitut. Warschau.

T. CHRZĄSZCZ i W. MICHALSKI.

OCENA MAKI ZBOŻOWEJ PRZY POMOCY JODU.

Skrobia i jej produkty hydrolizy, zależnie od swej budowy barwią się z jodem kolorem niebieskim poprzez fioletowy, czerwono-brunatny, czerwony do bezbarwnego.

Jeżeli skrobię ziemniaczaną rozdzielimy na szereg partyj zależnie od wielkości gałeczek, a otrzymane zawiesinki wodne zadamy dużą ilością roztworu jodu w jodku potasu, to skrobia szybko zabarwi się kolorem ciemnoniebieskim. Płyn początkowo także niebieski, po opadnięciu skrobi, pozostaje barwy żółtej od nadmiaru jodu, zaś na dnie naczynia leżeć będzie skrobia, zabarwiona czarno-niebiesko. Obraz powyższy przedstawi się inaczej, jeżeli zamiast silnego roztworu użyjemy jodu rozcieńczonego np. n/500. Dodany jod rozcieńczony w małej ilości powoduje zabarwienie najpierw roztworu kolorem niebieskim z lekkim odcieniem czerwonym, poczem osad skrobiowy pobiera stopniowo jod z roztworu, który odbarwia się, a zabarwiają się gałeczki skrobiowe osadu. Jeżeli do takiego odbarwionego roztworu dodamy nowej porcji rozcieńczonego jodu, to zjawisko barwne wystąpi ponownie, przyczem skrobia barwi się stopniowo coraz intensywniej, jednak nie kolorem czysto niebieskim, lecz z odcieniem czerwonym. Odbarwianie się roztworu idzie teraz wolniej, jednak po kilku minutach zniknie niebieskie zabarwienie i wówczas dodając jodu stwierdzamy powtórzenie się powyższego zjawiska barwnego. Za każdym nowym dodaniem jodu zwalnia się chyżość odbarwiania się roztworu, a równocześnie coraz silniej zabarwia się skrobia. Tą drogą można określić ilość jodu zabsorbowanego przez badaną skrobię w pewnej jednostce czasu. Badania nasze wykazują dalej, że ilość jodu absorbowana jest zależną od wielkości gałeczek skrobiowych. Najsilniejszą sorbcję wykazują prawie najmniejsze gałeczki, barwiąc się najsilniejszym odcieniem czerwonym, w przeciwieństwie do największych gałeczek, które w tych warunkach okazują mniejszą siłę absorbcyjną i najsłabszy odcień czerwony.

Osad leżącej na dnie naczynia skrobi, barwiącej się stopniowo coraz silniej niebiesko, utrudnia ocenę barwną płynu, a przez to i stwierdzenie punktu jego odbarwienia. Okazało się, że znacznie ostrzejsze wyniki otrzymać można, jeżeli zamiast zawiesinki skrobiowej użyjemy do doświadczenia wyciągu wodnego skrobi, otrzymanego przez wyklócenie i następne odwirowanie, względnie odstanie i odsączenie do klarowności. Wyciągi wodne zachowują się podobnie, jak zawiesinki skrobiowe. Dodany rozcieńczony jod wywołuje zabarwienie niebieskie, które stopniowo ustępuje. Jeżeli do odbarwionego roztworu dolejemy nową porcję jodu, to możemy ustalić tą drogą, jaką ilość jodu trzeba dodać, by uzyskać zabarwienie utrzymujące się dłuższy czas. Stwierdziliśmy następnie, że wyciągi skrobi o gałeczkach różnej wielkości wykazują różną absorbcję jodu i że podobnie jak było wyżej, najsilniejszą sorbcję widzimy przy gałeczkach mniejszych, a równocześnie także i silniejszy odcień zabarwienia czerwonego.

Podobnie jak skrobia ziemniaczana zachowuje się mąka zbożowa. Mąka żytnia i pszeniczna i ich wyciągi wodne zależnie od stopnia przemiału okazują różną sorbcję jodu.

Przyczyny barwienia się skrobi i jej produktów hydrolizy z jodem różnymi kolorami nie są jeszcze należycie wyjaśnione. Samec, który od szeregu lat prowadzi studia nad skrobią, podaje szereg faktów tłumaczących zachowanie się skrobi i jej produktów rozkładu z jodem¹⁾.

Absorbacja jodu przez skrobię i jej produkty rozkładu jest rozmaicie wielką, jak wykazują następujące badania:

Skrobia, względnie jej produkty hydrolizy:	Wielkość molarna substancji:	1 g substancji absorbuje jodu w obecności 0,02 n KJ:
Amyloza skrobi pszennej . . .	156,000	0,115 g
Erytroamyloza skrobi ziemniaczanej otrz. przez 4-ro godzinne gotowanie	130,000—140,000	0,124 „
Amyloza skrobi tapiokowej . .	130,000	0,123 „
Erytroamyloza skrobi ziemniaczanej otrz. przez 2½ godzinne gotowanie	123,000	0,122 „
Mieszanina amyloz skrobi ziemniaczanej	117,000	0,137 „
Amylopektyna otrzymana przez ½ godzinne gotowanie przy 120° C	120,000	0,127 „
Amyloamyloza otrzymana przez ½ godzinne gotowanie przy 120° C	90,000	0,183 „
Skrobia Wolff-Fernbacha . . .	70,000	0,141 „
Skrobia rozpuszczalna	> 20,000 ²⁾	0,116 „
Skrobia Zulkowskiego	> 17,000 ²⁾	0,022 „
Amylodekstryny Lintnera ³⁾ . .	22,000 ³⁾	0,121 „
Erytrodekstryny „ ³⁾ . .	3,000 — 6,000 ³⁾	0,072 „
Achroodekstryny „ ³⁾ . .	2000	0,017 „

Liczby te wykazują, że absorbacja jodu przez skrobie i jej produkty hydrolizy zależy od wielkości molarnej sorbensa i że największą w tym kierunku siłę wykazują substancje o średniej molarnej wielkości.

¹⁾ M. Samec i R. Klemen — Kolloidchem. Beih. 21. 55. (1925).

²⁾ M. Samec i S. Jencic. Kolloidchem. Beih. 7. 137. (1915).

³⁾ W. Biltz. Z. physik. Chem. 83. 683. (1913).

Dalsze badania Sameca wykazują, że absorbcja jodu nie zależy od składników skrobi i że wogóle dotychczasowe badania nie wyjaśniają ani przyczyny, ani barwy substancji sorbującej jod. Jedno tylko można uważać za wyjaśnione, a mianowicie, że siła z jaką jod jest sorbowany zależy od budowy i wielkości molarnej skrobi, względnie jej produktów hydrolizy.

Badania Sameca, oraz nasze obserwacje zachowania się skrobi o różnej wielkości gałeczek wskazują, że rozmaita absorbcja jodu przez mąki, względnie ich wyciągi wodne, zależnie od stopnia przemiału, musi zależeć od ilości produktów hydrolizy skrobi, jaka przechodzi do roztworu. Ponieważ zależnie od jakości zboża i sposobu, oraz stopnia przemiału, poszczególne mąki mają różne ilości produktów hydrolizy skrobi, przeto przy pomocy absorbcji jodu przez wyciągi wodne winniśmy otrzymać podstawy dla rozróżnienia i oceny własności mąk.

Celem stwierdzenia słuszności powyższego rozumowania przeprowadziłyśmy badania szeregu mąk żytnich i pszennych, czego wynik jest następujący:

Wodę i popiół oznaczaliśmy bezpośrednio, wszystkie zaś inne wykonywano w wyciągu wodnym, otrzymanym przez $\frac{1}{2}$ godzinne wyklócanie z wodą destylowaną i następne odsączenie do klarowności. Wszystkie wyniki przeliczano na 100 g mąki. Cukier oznaczano dwójaki: bezpośrednio redukujący płyn Fehlinga i ten przeliczano na maltozę. Powtórę po inwersji, który po potrąceniu maltozy przeliczano na dekstryny. Oznaczenie cukru wykonywano metodą Bertranda. Koncentracje jonów wodorowych oznaczano wskaźnikami barwnymi, kontrolowano elektrometrycznie. Absorbacje jodu oznaczano w klarownym wyciągu wodnym 1% mąki zbożowej zapomocą $n/500$ roztworu miarowego jodu pochłoniętego w ciągu 1 godziny, przeliczone na $n/100$ jod.

Mąka żytnia.

Gatunek mąki:	Wody	$P_H =$	Popiołu	Cukier jako maltoza	Cukier jako dekstryny	$M+D$	Absorbacja $cm^3 n/100$ jodu w KJ na 100 g
Mąka z I. śrutu	13,81	6,0	0,273	1,18	3,03	4,21	42
1 kaszki	13,65	5,8	0,370	1,55	4,01	5,56	43
2 kaszki	13,60	5,8	0,375	1,15	4,32	5,47	39
2 śrutu	13,51	5,9	0,412	1,86	3,00	4,86	37
3 śrutu	13,42	5,9	0,578	2,34	3,09	5,43	53
4 śrutu	13,35	6,0	0,810	2,43	3,40	5,83	66
5 śrutu	13,32	6,1	1,192	2,24	5,48	7,72	88
6 śrutu	13,22	6,1	1,599	2,22	5,72	7,94	138
7 śrutu	13,10	6,1	1,920	2,73	6,25	8,98	190

Mąka żytnia z jesieni 1927.

Gatunek mąki: Mąka z	Wody	$P_H =$	Popiół	Siła dja- statyczna	Cukier ja- ko maltoza	Cukier jako dekstryny	Suma mal- tozy + dekstryny	Absorbcja $cm^3n/100$ jodu w <i>KJ</i>
1 śrutu	14,52	6,3	0,301	23,54	3,03	7,56	10,59	143
kaszki	13,85	6,0	0,385	23,11	2,85	6,83	9,68	115
2 śrutu	13,89	6,1	0,422	24,15	2,58	4,37	6,95	106
3 śrutu	13,63	6,0	0,546	24,07	3,03	7,83	10,86	147
4 śrutu	13,59	6,0	0,791	24,20	3,49	8,49	11,98	175
5 śrutu	13,42	6,1	1,129	23,15	4,32	8,61	12,93	198
6 śrutu	13,25	6,2	1,782	21,32	4,14	10,07	14,21	239
7 śrutu	13,10	6,2	2,092	17,54	5,15	11,83	16,98	267

Z podanych analiz wynika, że siła z jaką mąki żytnie sorbuja jod pozostaje w wyraźnej zależności od substancji oznaczonej w wodnym wyciągu mąki jako dekstryny. Im więcej jest dekstryń w mące, tem jej siła sorbująca jod jest większą. Porównując zależność liczbowa, widzimy jednak, że niema tu dokładnej ścisłości. Wyjaśniamy jednak, że pod pojęciem dekstryń mieści się szereg ciał różniących się i to w dużym stopniu budową swą i wielkością molarną, oraz, że największą absorbcją jodu wykazują hydrolaty skrobi o średniej wielkości molarnej, co tłumaczy pozorną nieścisłość między liczbą sorbcji jodu a ilością znalezionych dekstryń.

Ilość dekstryń w mące zależy od jej jakości i sposobu przechowania, co wyraźnie akcentuje absorbcja jodu, jak wynika z następującego zestawienia:

Mąka żytnia 50%.

Mąka	Wody	$P_H =$	Popiołu	Cukru jako maltoza	Cukru jako dekstryny	Suma maltozy + dekstryń	Absorbcja $cm^3n/100$ jodu w <i>KJ</i>
Z r. 1926/7	12,55	5,8	0,510	2,44	6,43	8,87	118
Z r. 1927—							
1/9	13,82	6,2	0,540	2,26	3,74	6,00	72
Z r. 1928—							
2/4	12,90	6,0	0,549	3,87	7,05	10,92	148

Jeszcze wyraźniejszą zależność stwierdziliśmy trzymając mąki ciemne o różnej zawartości wody w atmosferze pełnego nasycenia w ciepłocie około 20° C., co wywołało ich żywe oddychanie.

Mąka ciemna.

Data badania	Wody $P_H=$		Popiołu	Cukru jako		Suma maltozy + dekstryny	Absorbpcja $cm^3n/100$ jodu w KJ
				maltoza	dekstryny		
25/I	13,78	6,1	0,899	0,57	7,86	8,43	160
5/II				2,72	5,21	7,93	132
11/II		5,9		2,93	5,05	7,98	108
24/II				3,07	4,91	7,98	102
24/III		5,7		4,10	4,52	8,62	72
25/I	15,83	6,0	0,899	0,52	7,58	8,00	149
5/II				2,85	5,00	7,85	125
11/II		5,8		2,92	4,90	7,82	105
24/II				3,22	4,20	7,42	89
24/III		5,5		4,44	4,05	8,45	62

Widzimy, że przy pomocy sorbcji jodu można szybko stwierdzić ilość rozpuszczalnych węglowodanów zwłaszcza dekstryn, znajdujących się w poszczególnych mąkach.

Podobnie jak mąki żytnie zachowują się i pszenne, jak to wykazują następujące badania:

Mąka pszenna.

Gatunek mąki	Wody	Popiołu	Cukru jako		Suma maltozy + dekstryny	Absorbpcja $cm^3n/100$ jodu w KJ
			maltoza	dekstryny		
A	13,52	0,381	1,48	2,83	4,31	45
B	13,64	0,429	1,62	3,29	4,91	59
C	13,41	0,477	2,00	3,37	5,37	65
D	13,39	0,528	2,20	4,10	6,30	78
E	13,25	0,657	2,02	4,73	6,75	88
F	13,40	0,785	2,39	5,00	7,39	92
G	13,15	1,001	2,36	5,36	7,72	111
H	13,10	1,543	2,91	7,47	10,38	207

Zgodnie z podanem rozumowaniem okazują wszystkie badane mąki pszenne i żytnie, że ilość sorbowanego jodu zależy od ilości produktów hydrolizy skrobi, obliczonych jako dekstryny, a znajdujących się w mące. W miarę wzrastania ich ilości, podnosi się także i ilość zabsorbowanego jodu. Porównując siłę sorbcyjną wyciągów mąki żytniej z pszenną nie znajdujemy zasadniczej różnicy. Wprawdzie stosunek liczbowy nie zawsze jest zgodny, lecz występujące odchylenia, należy kłaść na karb jakości rozpuszczalnych węglowodanów, szeregu związków, różniących się między sobą budową swoją i wielkością molarną, a zależnie od tego także wielkością sorb-

cyjną jodu. Dekstryny leżące w pobliżu cukru maltozy wykazują mniejszą absorbcję jodu. W dwóch wyciągach wodnych mąk może znajdować się jednakowa ilość dekstryn, lecz w jednym mogą być dekstryny zbliżone do cukru, zatem słabiej sorbujące jod, podczas gdy w drugim mogą być dekstryny początkowej hydrolizy skrobi, a przeto silnie sorbujące jod. Zależnie ile dekstryn pierwszych w stosunku do drugich znajduje się w badanych mąkach, znajdziemy przy równej ilości dekstryn różną ilość absorbowanego przez te mąki jodu, co tłumaczy także pewne pozorne odchylenie się zależności ilości absorbowanego jodu w stosunku do ilości znalezionych dekstryn. N. A. Trofimuk próbuje na podstawie ilości absorbowanego jodu przez mąkę, określić gatunek ziarna z jakiego pochodzi i stwierdza, że w przeważnej ilości wypadków absorbcja jodu przez mąkę pszenną jest mniejszą, niż przez żytnią¹⁾. W świetle naszych badań zachowanie się mąki żytniej w stosunku do pszennej nie jest powodowane szczególniejszymi własnościami ich surowca, zatem zboża, lecz tylko ilością i jakością dekstryn znajdujących się w tych zbożach, względnie w otrzymanych z nich mąkach. Zwykle, lecz nie zawsze spotykamy więcej dekstryn w życie, a stąd i mąki otrzymane z nich wykazywać będą częściej wyższą zdolność absorbcyjną jodu, niż mąki pszenne.

Absorbcja jodu przez wyciągi wodne mąki, daje nam możliwość łatwego i szybkiego stwierdzenia, ile mają te mąki łatwo rozpuszczalnych węglowodanów, a zwłaszcza dekstryn. Ponieważ ilość dekstryn w mące jest cechą dość charakterystyczną, bo wskazuje stopień przemiału z jakiego mąka pochodzi, a dalej jak zboże było zebrane i przechowane, oraz jak mąka była przechowana i w jakim znajduje się stadium dojrzałości, przeto przy pomocy oznaczenia absorbcji jodu można w przybliżeniu określić własności mąki, a tem i własności jej piekarskie. Tym sposobem w oznaczeniu stopnia absorbcji jodu przez wyciąg wodny mąki otrzymujemy nową podstawę do szybkiej oceny własności mąki.

Wnioski.

1) Wyciągi wodne mąki żytniej i pszennej absorbują jod w ilości zależnej od jakości i ilości rozpuszczalnych węglowodanów mąki, a zwłaszcza dekstryn. Im więcej dekstryn średnio molarnych w mące, tem więcej jodu zostanie przez nią zabsorbowane.

Ponieważ ilość dekstryn w mące charakteryzuje jej stopień przemiału, sposób przechowywania i stan dojrzewania, a nadto warunki zbioru i przechowania zboża, przeto w oznaczeniu absorbcyjnym jodu przez mąkę otrzymujemy nową podstawę do łatwej i szybkiej oceny własności mąki, a tem jej wartości piekarskiej.

¹⁾ N. A. Trofimuk — Z. Unters. Lebensmittel 52. 311. 1926.

Zusammenfassung.

Feststellen der Mehleigenschaften mittels Jod.

1) Die Wasserauszüge der Roggen- und Weizenmehle absorbieren das Jod in einer Menge, die abhängig ist von der Art und Menge der löslichen Kohlenhydrate besonders der Dextrine. Je mehr Dextrine mittlerer Molargröße im Mehle vorhanden sind, desto mehr wird durch diese Jod absorbiert.

2) Da die Menge der Dextrine im Mehle ein Charakteristikum für die erhaltene Sorte, seine Aufbewahrungsweise und Reifezustand, sowie Ernte und Aufbewahrung des Getreides ist, so erhalten wir durch Feststellen der durch die Mehle absorbierten Jodmenge eine neue Methode, die es ermöglicht auf leichte und schnelle Weise die Mehleigenschaften und damit auch seine Backfähigkeit festzustellen.

Pracownia Zakładu Technologii Rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego w Poznaniu.

W. IWANOWSKI i J. DEMBIN.

DROŻDŻE PIEKARNIANE FABRYK RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ.

Wśród rozmaitych gałęzi przemysłu fermentacyjnego fabrykacja drożdży prasowanych stanowi — wraz z piwowarstwem — wielki przemysł fermentacyjny.

Terminu „wielki“ mamy prawo tu użyć z rozmaitych względów.

Drożdźownie są warsztatami fabrycznymi o znacznym obrocie, o znacznym kapitale zakładowym, o produkcji ciągłej przez rok cały.

Prócz tego nowoczesna drożdźownia potrzebuje inteligentnego fachowego kierownictwa, w przeciwstawieniu do mniejszych warsztatów przemysłu fermentacyjnego, które nie stać na takie kierownictwo, i które nieźle funkcjonują pod kierownictwem mało fachowem.

W chwili obecnej R. P. P. posiada 18 fabryk, w tym 15 czynnych i 3 nieczynne. Rozmieszczenie ich na obszarze R. P. P. przedstawia poniższa tablica:

Fabryki drożdży w Polsce.

	Obecna produkcja tonn	Zdolność produk. tonn rocznie
1. Lubońska fabryka Drożdży dawn. G. Sinner T. A. w Luboniu	1100	4000
2. Jan Götz Okocimski Browar i Zakłady Przemysłowe w Okocimie	850	2500
3. Lesienicka Fabryka Drożdży prasowanych i spirytusu S. A. w Lesienicach	900	2500
4. Filip Liebermann, Fabryka Spirytusu i Drożdży Stanisławów	800	2200

	Obecna produkcja tonn	Zdolność produk. tonn rocznie
5. Warszawskie Zakłady Przemysłowe wyrobu drożdży prasowanych, słoðu i spirytusu S. A. w Warszawie	600	2200
6. Fabryka Drożdżowo-Gorzelnicza „Henryków“ Warszawa	600	2000
7. Fabryki i Zakłady „Wola Krysztoporska“ w Woli Krysztoporskiej	550	2000
8. Zakłady Przemysłowe „Niechcice“ w Niechcicach	400	1500
9. Lubelska Fabryka Drożdży, Spirytusu i Słoðu St. Wrzodaka w Lublinie	275	1200
10. B-cia A. i D. Strugacz w Oszmianie	180	500
11. Fabryka Drożdży J. Modelskiego w Sieradzu	150	300
12. Zakłady Przemysłowe „Biezanów“ w Biezanowie	250	500
13. Fabryka Drożdży „Pilica“ w Olkuszcu	200	300
14. Fabryka Drożdży „Bergszloss“ S. A. Równe Woł.	200	250
15. Fabryka Drożdży w Nowej Wilejce	360	700
Ogółem:	7410	22650

Nieczynne są pozatem trzy drożdżownie o zdolności produkcyjnej:

1. Dębniaki koło Krakowa 800 kg
2. Zamarstynów 500 „
3. Kolendziany 300 „

Podobnie jak drożdżownie Zachodniej Europy, drożdżownie R. P. P. po wojnie światowej przeszły w technice rewolucję: zerwania z produkcją drożdży z zacierów zbożowych i przejścia na produkcję z melasu i soli mineralnych.

Przejście na produkcję z melasu i soli pociągnęło za sobą i inne konsekwencje: uproszczenie całej fabrykacji, uczynienie zbędnymi szeregu operacyj i ubikacyj, i możność znacznego powiększenia produkcji przy niepowiększonej instalacji i pomieszczeniach. W rezultacie z 15 czynnych drożdżowni zaledwie jedna, coprawda największa, przerabia i to częściowo, zacierzy zbożowe, reszta zacierzy z melasu i soli.

Większość drożdżowni jest zorganizowana w „Związek Właścicieli Drożdżowni w Polsce“. Związek prowadzi obronę wspólnych interesów, organizację zbytu etc. prócz tego związek jest właścicielem na Polskę patentów

profesora Wohla, dotyczących wyrobu drożdży z melasu. Dalej związek zorganizował kontrolę gotowego produktu przez Politechnikę Warszawską.

Wyrób drożdży prawie wyłącznie z melasu i soli wyciska na działalności drożdżowni Polski, pewne piętno jednostajności. Druga specyficzna cecha wypływa z warunków dyktowanych przez D. P. M. S.

Drożdżownie wytwarzają dwa produkty: drożdże prasowane i spirytus. Zależnie od konjunktury cen na rynku na produkty, na surowce, wartość wytworzonego spirytusu stanowi mniejszy lub większy procent wartości ogólnej produkcji.

Pomijając znaczenie ekonomiczne produkcji spirytusu dla drożdżowni, produkowanie jego jest częstokroć nakazem imperatywnym ze względów na konieczność zwalczania zakażenia w drożdżach i jakości tych ostatnich.

Rzeczywiście w „klimacie biologicznym“ nowoczesnej drożdżowni, gdzie jako „klimat“ rozumiemy całokształt warunków przy rozcieńczonych brzeczkach (parę stopni Ball.) przy ogromnych ilościach przetłaczanego przez fermentujące zaciery powietrza, stwarzają się warunki bezbronności przemysłu wobec zakażenia. Stąd spotykamy w drożdżownictwie niebывałe dla innych gałęzi przemysłu fermentacyjnego fakty, że zakażenie przez organizmy postronne dochodzi do 50 %.

Doraźną i najskuteczniejszą przeciw postronnym zakażeniom pomoc, stanowi użycie przyrodzonej broni chemicznej drożdży przeciw konkurentom — alkoholu w zacierach.

Przeszkodę jednak na tej drodze drożdżownie spotykają w postaci zarządzeń D. P. M. S. które ograniczają prawo odpędu do 0.15 litra alkoholu na 1 kilogr. wyprodukowanych drożdży. Alkohol ten jest nabywany przez monopol po cenie do 50 gr. za litr.

Sprowadza to dla drożdżowni ciężki do rozwiązania dylemat — aż do wylewania nieodcedzonych brzeczek do kanału.

Sprawa odpędu alkoholu drożdżowego jest sprawą, interesującą również i szersze koła przemysłu chemicznego. Jedną z przyczyn małego zużycia spirytusu dla celów technicznych w Polsce stanowi jego wysoka cena.

Stworzyło się błędne koło: alkohol jest drogi, bo produkcja jest za mała, spożycie dla celów technicznych jest małe, bo spirytus jest za drogi. Większe ilości taniego spirytusu — w tej liczbie drożdżowego — mogłyby przerwać to błędne koło i zapoczątkować ujście alkoholu niepitnego.

Tak się mniej więcej przedstawia tło, na którym kształtują się warunki produkcji drożdży w Rzeczypospolitej Polskiej.

W chwili obecnej Rzeczpospolita Polska pokrywa swe spożycie drożdży produkcją i niewielkim importem. Ilościowe stosunki przedstawia tablica:

Ogólna produkcja fabryk.

Rok	należących do Zrzeszenia	nienależących do Zrzeszenia	Import
1925	6,943.847 kg	ca 200.000 kg	ca 200.000 kg
1926	6,654.670 „	ca 270.000 „	ca 260.000 „
1927	7,176.518 „	ca 668.585 „	ca 400.000 „

Jak widzimy, import jest równy mniej więcej produkcji jednej fabryki. Pochodzi on z Czech i Niemiec i nosi wszelkie cechy importu dumpingowego.

Spożycie drożdży, przeliczone na głowę ludności, wynosiło w Polsce:

1925 r. — 0.27 kg, 1926 r. — 0.26 kg, 1927 r. — 0.31 kg

istnieje więc tendencja powiększenia spożycia. Tendencja ta jest ściśle związana ze wzrostem spożywania wyższych gatunków pieczywa, a więc z ogólnym wzrostem dobrobytu. Normy spożycia zagranicą są znacznie wyższe. Wynoszą one w Niemczech 0.8 kg, w Czechosłowacji 1 kg na głowę rocznie.

Z zestawienia przytoczonych cyfr stwierdzamy, że potencjalne spożycie drożdży w Polsce odbiega daleko od rzeczywistego.

Zakłady Technologji Fermentacji i Produktów Spożywczych Politechniki Warszawskiej prowadzi od 2-ch lat kontrolę produkcji drożdży prasowanych drożdżowni krajowych, zorganizowanych w „Zrzeszeniu Producentów Drożdży“ w Warszawie. Każda fabryka należąca do powyższego Zrzeszenia przysyłała mniej lub więcej regularnie w okresie od miesiąca lutego 1928 r. co tydzień jedną paczkę drożdży do naszego Zakładu celem poddania analizie. Do dnia 10.2.1928 wykonaliśmy tych analiz 566, z dniem zaś 20.3 b. r. liczba zbadanych próbek sięga już 600¹⁾.

Posiadanie tak obfitego materiału skłoniło nas do opracowania go w celu wyjaśnienia przede wszystkim jakości drożdży produkcji krajowej, ustalenia zmian w tej jakości zależnie od ogólnego postępu w fabrykacji, jakoteż wahań teje jakości w zależności od rozmaitych czynników, no i rzecz ambicji Państwowej, dla porównania jakości produktu R. P. P. z produktem zagranicznym i ustalenia jak daleko drożdże piekarniane Polski ustępują drożdżom np. niemieckim.

Ze względów tajemnicy handlowej nie podamy nazw fabryk, zastępując te nazwy symbolami. Ilość przysłanych nam drożdży do analizy za okres dwuletni zobrazuje następujące zestawienie.

Przesyłały próbki następujące fabryki:

Bieżanów	Niechcice	Sieradz
Henryków	Okocim	Stanisławów
Lesienice	Oszmiana	Warszawa
Lublin	Pilica	Wola Krysztoporska
Luboń	Równe	

Każda fabryka nadesłała od 4 do 80 próbek. Widzimy, że nadsyłanie próbek przez rozmaite fabryki było bardzo nierównomierne. To też uogólnienia nasze będą tyczyć się tylko 9 fabryk.

Nadsyłane próbki były poddawane badaniom chemicznym i biologicznym.

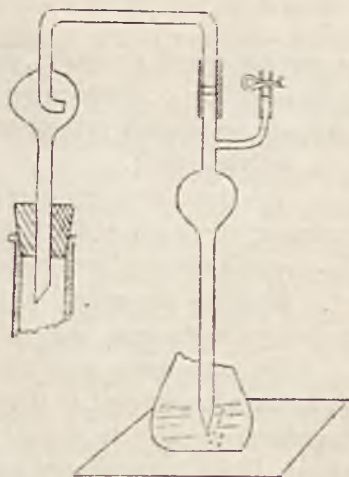
Z oznaczeń chemicznych zajmujemy się określeniem suchej substancji, białka i kwasu fosforowego. Z oznaczeń zaś biologicznych poddajemy drożdże badaniom na czas podnoszenia, trwałość, zawartość ilościową grzybków kożuchujących i obecność bakterij fermentacji mlekowej, octowej i gnilnych oraz innych, jak również zafałszowań, jak obecność skrobi.

W badaniach wzorujemy się na metodyce przyjętej przez Instytut Fermentacyjny w Berlinie (Brennerei Ztg. numery 1630—1635 z 8, 15, 22, 29. X i 5, 12. XI 1924).

Suchą substancję określamy w sposób następujący: Próbkę drożdży (2 gramy) wstawiamy do suszarki na $104 - 105^{\circ}$ na 4 godziny. Po ostudzeniu w eksykatorze ważymy ponownie. Suszenie prowadzimy w suszarce o płaszczu wodnym pod ciśnieniem, wyrobu Bender i Hobein w Monachium. Suszarka ta posiada prosty i precezyjnie działający termoregulator, energiczną wentylację i posiada 10—20 oddzielnych gniazd na poszczególne próbki. Dzięki temu wilgoć świeżo pomieszczonej wilgotnej próbki nie udziela się próbkom wysuszonym. Wszystko to czyni suszarkę niezastąpioną przy masowych określeniach suchej substancji.

Azot określamy metodą Kjeldahla; naważka około 2 g. Do destylacji NH_3 operujemy bardzo praktyczną nasadką, wg. załączonego szkicu. Przyrządek ten pozwala na łatwe kontrolowanie na nieobecność NH_3 papierkiem lakmusowym przez rozwarcie ściskacza Q i łatwe przepłókanie rurki destylacyjnej przez tenże ściskacz. Mianujemy $\frac{1}{6} N$ roztworami.

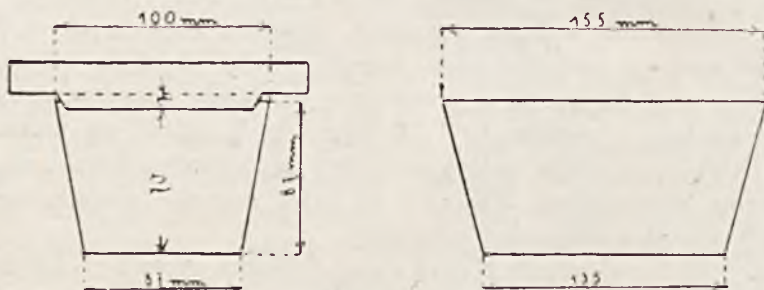
Oznaczenie kwasu fosforowego prowadzimy w sposób następujący: naważkę koło 2 g przesypujemy szczyptą sody bezwodnej i poduszamy do spiecenia na siatce azbestowej. Następnie wstawiamy do piecyka muflowego elektrycznego i coraz to podwyższając temperaturę doprowadzamy do spalania na popiół. Popiół z tygielków ługujemy 10% kwasem azotowym, przesączamy od krzemionki, bącząc by przesącz nie przekroczył 40 cm^3 . Następnie strącamy na gorąco 20 cm^3 molibdenianu amonowego, odpowiednio przygotowanego i postępujemy według Treadwella, wyd. IX, 1921 rok,



Rys. 1.

T. II, str. 372 i 375, § 3. Ważymy jako $P_2O_5 \cdot 24MO_3$. Ilość bezwodnika kwasu fosforowego podajemy na substancję pierwotną.

Czas podnoszenia drożdży oznaczamy w sposób następujący: 280 g. mąki pszennej najładniejszej (0000 z Wydziału Zaopatrywania m. st. Warszawy), ogrzanej w termostacie na 35° prawie przez dobę (zwykle przechowujemy większą porcję mąki w cieplarni 35°), dodajemy 5 gramów drożdży rozrobionych w 140 do 160 cm^3 , (w zależności od stopnia wysuszenia mąki), roztworu 2.5% soli kuchennej i zarabiamy w elektrycznej zagniatarce Diosna na ciasto ściśle 5 minut. Ciasto urabiamy w kulkę, umieszczamy przypłaszczając we foremce i wstawiamy do termostatu na 35° . Ciasto zaczyna się podnosić i gdy dochodzi do miarki, w którą zaopatrzona jest foremka, wstawiamy do pieca gazowego lub elektrycznego i pieczemy na bułkę. Czas podnoszenia drożdży liczymy od dodania roztworu drożdży



Rys. 2.

w wodzie słonej do mąki, do podniesienia się ciasta do miarki. Z wyglądu bułki sądzimy o równomierności podniesienia drożdży. Wymiar foremki odpowiada wymiarom przyjętym przez Związek Producentów Drożdży i Spirytusu w Niemczech.

Trwałość drożdży określamy, ubijając bloczek z drożdży w małej miseczce Petri'ego w sterylnych warunkach i wstawiając do termostatu na 35° . Za punkt końcowy przyjmujemy moment, gdy drożdże stają się maziste.

Możliwą zawartość skrobi oznaczamy pod mikroskopem z preparatu zadanego roztworem jodu w jodku potasu.

Do oznaczenia ilościowej zawartości drożdży piekarnianych posługujemy się kulturą kreskową Lindnera. Wykonanie jest następujące: drożdże badane rozcieńczamy z brzeczką niechmieloną, i jałowem piórkiem robimy długie kreski. Doświadczenie wskazało, że przy tych analizach skontrolowanie flory w długich kreskach idzie szybciej, niż kontrolowanie masy oddzielnych kropek. Zostawiamy w temperaturze pokojowej na 18—24 godz. Następnego dnia oglądamy pod mikroskopem i z wyglądu i ilości wyrosniętych kolonii określamy zawartość drożdży piekarnianych. Dla oznaczenia bakterij kwasu mlekowego, octowego i gnilnych przelewamy pipetą z breczki niechmie-

lonej, w której zostały rozrobione drożdże, po kilka centymetrów płynu do następnej brzeczki niechmielonej, piwa i bulionu. Piwo i bulion umieszczamy w termostacie na 25°, brzeczki zaś niechmieloną w termostacie na 45°. Po kilku dniach (4—5) preparaty mikroskopowe wykazują obecność lub nieobecność powyższych bakteryj. Prócz tego piwo i bulion kontrolujemy na zapach. Zapach kwasu octowego wskazuje na obecność bakteryj gnilnych. Termostaty o których wyżej wzmiankowaliśmy są wykonane na miejscu według szkiców własnych. Są to szafki oszklone, których dno stanowi pudło blaszane z wodą. W wodzie jest zanurzona opornica elektryczna-grzejnik, włączony w sieć. Prócz tego w obwód opornicy jest włączony termoregulator. Z wielu systemów termoregulatorów najpraktyczniejszym okazał się prosty i tani termoregulator, którego działanie polega na wyłączaniu prądu przez rozszerzające się powietrze w pudełku barometrycznym. Wahania temperatury nie przekraczają 1° C.¹⁾

Na tem zakończymy podaną pokrótce metodykę badań. Przejdźmy teraz do samych wyników analiz.

Znaczna liczba analiz nie pozwala na przytoczenie ich wyników in extenso. Tego rodzaju surowy materiał dla wyciągnięcia wniosków i uogólnień wymaga specjalnych zestawień. Podajemy więc materiał, dotyczący każdej oddzielnej fabryki w zestawieniach, na końcu zaś postaramy się wyciągnąć ogólne wnioski.

Przed zrobieniem zestawień należało poddać rewizji i krytyce materiał surowy i wyodrębnić z niego wszystkie dane, które kształtowały się pod wpływami ubocznymi poza fabryką. Zastrzeżenie to dotyczy przede wszystkim wpływów transportu pocztą. Czas przebywania próbki w drodze od fabryki do laboratorium jest bardzo nierównomierny dla rozmaitych próbek: o ile próbka z fabryki podwarszawskiej przebywa drogą do laboratorium w ciągu paru godzin, próbka z fabryki Małopolski Wschodniej, lub Pomorskiej znajduje się w drodze parę dni. Jeżeli próbka ma nieszczęście przybycia do Warszawy w sobotę, zostanie ona doręczona pracowni dopiero w poniedziałek. Czas więc przebywania próbki w drodze, który przy zbiegu okoliczności może dochodzić do sześciu dni, bezwzględnie wywiera swój wpływ na jakość próbki drożdżowej w chwili jej przybycia do pracowni. Szczególnie ostro wyraża się ten wpływ latem z nastaniem ciepłej pogody.

Z tego też powodu dla zestawień nie korzystaliśmy wcale z analiz sezonu letniego: dane te miałyby charakter wypadkowy. Produkcję podzieliliśmy na trzy okresy: zimowy—listopad, grudzień, styczeń i luty, wiosenny—marzec i kwiecień i letni—maj, czerwiec, lipiec, sierpień, wrzesień, październik. Dla zestawień użyliśmy więc tylko materiału sezonu zimowego i wiosennego. Nie potrzebujemy dodawać, że w sezonach wiosennym i zimowym pozostawiliśmy bez uwzględnienia oddzielne próbki o charakterze przypadkowym.

¹⁾ Całą instalację elektryczną: piec do pieczenia, piec do spopielań, grzejniki, termoregulatory, wykonał Inż. J. Łopatyński, Warszawa, Wiejska Nr. 2.

Ilość próbek 80.

Zestawienie:

Okres	Czas podnoszenia	Śred.	Trwałość	Śred.	Sucha substanc.	Śred.	Woda	Śred.	Białko	Śred.	P ₃ O ₆	Śred.	% Kożuchujących	Śred.	Bakterie kwasu	
															odl.	matl.
I Zima 1926	80—85	83	58—80	70	28,2—30,5	29,0	69,5—71,8	70,6	43,7—49,3	45,5	0,98	0,98	10—20	16	0	0
II Wiosna 1926	81—145	113	17—45	29	28,3—30,9	29,2	69,1—71,7	70,4	42,3—51,0	46,9	0,72—1,15	0,93	5—49	22	66	0
III Zima 1926/27	82—103	91	14—92	46	26,7—33,9	29,8	70,2—73,3	71,7	37,2—53,8	45,5	0,85—0,96	0,90	0—22	7	71	7
IV Wiosna 1927	87—119	102	15—106	38	28,8—31,8	30,6	71,2—68,2	69,7	38,3—44,2	40,4	0,78—0,91	0,84	3—16	10	28	0
V Zima 1927/28	91—108	98	14—120	71	27,5—29,8	28,8	70,2—71,5	71,3	38,3—47,4	40,6	0,72—0,77	0,75	4—16	9	0	0

Omówienie: Okresy zimowe 1926, 1926/27 i 1927/28 wykazują lepszy czas podnoszenia i trwałość niż okresy wiosenne 1926 i 1927. Białko średnio zmniejsza sięoczynając od okresu wiosennego 1927 i z 46,9 i 45,5% spada na 40,4 i 40,6%.

Cały okres zimowy wykazuje dość znaczne zakażenia bakteriami kwasu octowego.

Okres wiosenny 1927 wykazuje duży czas podnoszenia przy jednoczesnym zakażeniu bakteriami kwasu octowego.

Okres zimowy 1927/28 wykazuje najmniejszą trwałość 14 godzin przy najmniejszej ilości białka w tym okresie i największym rozcieńczeniu obcemi drożdżami — 16%.

TABLICA II.

F A B R Y K A B.

Ilość próbek 69.

Zestawienie:

Okres	Czas podnoszenia	Średn.	Trwałość	Średn.	Sucha substancja	Średn.	Woda	Średn.	Białko	Średn.	P_2O_6	Średn.	% Kożuchujących	Średn.	Bakterie kwasu	
															oel.	masl.
I Zima 1926	113—125	119	29—80	54	26,3—28,1	27,2	71,9—73,7	72,8	35,0—37,1	36,0	1,15	1,15	20—24	22	0	0
II Wiosna 1926	82—115	98	16—48	28	23,6—28,7	26,7	71,3—76,4	73,8	32,6—48,7	41,3	0,89—1,09	0,99	5—31	19	100	0
III Zima 1926/27	85—131	98	6—69	29	24,5—29,7	26,0	70,4—75,5	72,8	47,2—55,6	49,2	0,86—1,16	1,01	2—37	15	75	19
IV Wiosna 1927	81—107	90	23—95	52	24,9—26,5	25,8	73,5—75,1	74,3	44,8—49,1	46,6	0,8—1,08	0,94	8—21	16	0	0
V Zima 1927/28	84—101	93	12—40	24	25,7—29,7	27,5	70,3—74,3	72,3	37,0—51,1	44,3	0,84—0,87	0,85	7—42	24	0	0

Omówienia: Jakość drożdży — zimą 1926 r. charakteryzuje się czasem podnoszenia 119 min. i trwałością 54 godzin. W ciągu zimy i wiosny 1926, 26/27 i 27/28 przy względnie stałym czasie podnoszenia wykazuje znaczne wahania trwałości. Minimum trwałości w okresie II i III (28 i 29 godzin) i V (24 godzin). Ten pierwszy spadek trwałości występuje współcześnie ze znacznym zakażeniem (do 100% próbek) bakteriami octowymi i masłowymi. Spadek trwałości okresu V — na zasadzie posiadanego przez nas materiału — nie wyjaśniony.

Naogół drożdże o niezłym czasie podnoszenia i słabej trwałości.

Ilość próbek 67.

Zestawienie:

Okres	Czas podno- szenia	Średn.	Trwa- łość	Średn.	Sucha sub- stancja	Średn.	Woda	Średn.	Białko	Średn.	P_2O_6	Średn.	% Ko- zuchu- jących	Średn.	Bakterie kwasu	
															oct.	masł.
I Zima 1926	96—	99	48—72	60	26,0—	26,3	73,3—	73,6	43,1—	44,4	1,08	1,08	5—15	10	0	0
	103				26,7		74,0		45,7							
II Wiosna 1926	86—	97	20—72	50	25,4—	27,5	69,9—	72,2	46,2—	50,1	—	—	7—16	11	33	0
	102				30,1		74,6		54,6							
III Zima 1926/27	75—	89	14—65	39	24,7—	26,9	70,5—	72,9	46,3—	52,1	0,83—	1,38	0—18	7	93	13
	101				29,5		75,3		60,2							
IV Wiosna 1927	81—	92	15—99	72	24,7—	26,0	72,0—	73,6	46,4—	51,8	0,87—	1,03	4—24	11	0	0
	102				28,0		75,3		55,3							
V Zima 1927/28	81—	108	46—102	61	25,7—	27,6	68,7—	71,5	41,7—	52,9	0,52—	0,98	4—23	13	18	0
	153				31,3		74,3		66,2							

Omówienie: Produkcja naogół bardzo jednolita. W okresie III widoczny spadek jakości, idący w parze ze znacznym zakażeniem bakteriami octowymi i masłowymi. Podobny — mniej znaczny spadek w okresie V.

TABLICA IV.

F A B R Y K A D.

Ilość próbek 67.

Zestawienie:

Okres	Czas podnoszenia	Sredn.	Trwałość	Sredn.	Sucha substancja	Sredn.	Woda	Sredn.	Białko	Sredn.	P ₂ O ₆	Sredn.	% Kożuchujących	Sredn.	Bakterie kwasu	
															octow.	masl.
II Wiosna 1926	75—92	86	16—54	34	26,5— 29,0	28,0	71,0— 73,5	72,2	40,9— 50,0	47,0	0,93	0,93	14—50	41	33	0
III Zima 1926/27	80—127	93	15—112	46	27,3— 28,8	28,0	71,2— 72,7	71,9	43,4— 56,9	50,9	1,19— 1,33	1,26	0—40	13	86	28
IV Wiosna 1927	82 110 94	94	28—76	45	27,5— 29,9	28,8	70,1— 72,5	71,3	46,8— 53,4	50,4	1,04— 1,21	1,12	2—37	15	43	0
V Zima 1927/28	84—104	94	22—94	52	24,9— 29,6	27,0	70,4— 75,1	72,7	39,8— 50,9	45,9	0,72— 0,91	0,81	2—48	21	0	0

Omówienie: Naogół drożdże o średnim czasie podnoszenia i niskiej trwałości, co stawiamy w zależności od stałego zakażenia bakterjalnego. Daje się zauważyć stała tendencja ku polepszeniu jakości.

TABLICA V.

Zestawienie:

Ilość próbek 59.

Okres	Czas podnoszenia	Sredn.	Trwałość	Sredn.	Sucha substancja	Sredn.	Woda	Sredn.	Białko	Sredn.	P_2O_5	Sredn.	% Kożuchujących	Sredn.	Bakterie kwasu oct. masł.	
															oct.	masł.
I Zima 1926	98—	99	48—67	57	25,3—	26,1	73,1—	73,9	44,0—	44,2	—	—	6—8	7	50	0
	100				26,9		74,7		44,4							
II Wiosna 1926	88—	97	15—46	30	23,6—	26,4	70,6—	73,5	42,3—	45,1	0,93	0,93	27—45	37	100	0
	115				29,4		76,4		47,5							
III Zima 1926/27	85—	94	5—57	25	24,7—	25,8	71,8—	73,5	43,7—	47,3	0,82—	1,41	7— przew. ilość	34	80	13
	107				28,2		75,3		52,0							
IV Wiosna 1927	91—	97	18—72	42	24,7—	26,2	72,0—	73,6	45,4—	52,1	0,82—	0,98	48— przew. ilość	61	17	0
	104				28,0		75,3		57,2							
V Zima 1927/28	85—	94	54—80	70	26,7—	28,8	69,3—	71,3	47,3—	51,3	0,77—	1,33	6—23	11	0	0
	119				30,7		73,3		59,2							

O mówienie: Naogół drożdże o miernym czasie podnoszenia i bardzo wahającej się trwałości. Zniżki trwałości występują łącznie z wzrostem zakażenia ogólnego i specjalnie bakterjalnego. Widoczna tendencja ku polepszeniu.

TABLICA VI.

F A B R Y K A F.

Ilość próbek 55.

Zestawienie:

Okres	Czas podno- szenia	Sredn.	Trwa- łość	Sredn.	Sucha sub- stancja	Sredn.	Woda	Sredn.	Białko	Sredn.	P ₂ O ₅	Sredn.	% Kożu- chujących	Sredn.	Bakterie kwasu	
															octow.	mail.
I Zima 1926	75—88	81	54—55	54	25,8— 27,6	26,7	72,4— 74,2	73,3	46,8— 48,1	47,4	—	—	10—12	11	50	0
II Wiosna 1926	83—125	99	21—55	43	23,5— 27,4	26,4	72,6— 76,5	74,5	45,4— 62,5	52,4	1,14	1,14	10—40	24	86	0
III Zima 1026/27	83—108	95	6—94	35	25,7— 29,5	27,5	70,5— 74,3	72,4	42,5— 53,9	48,1	0,82— 0,97	0,89	17—39	30	100	21
IV Wiosna 1027	82—112	94	23—40	33	24,5— 27,0	25,8	73,0— 75,5	74,2	51,4— 56,3	53,5	0,74— 1,16	0,95	11—36	30	57	0
V Zima 1927/28	90—98	94	60	60	28,5— 31,7	30,1	68,3— 71,5	69,9	48,7— 49,1	48,9	0,87	0,87	5—14	9	50	0

Omówienia: Drożdże o stałym, niezłym czasie podnoszenia i wahającej się trwałości, ostatnia w widocznym związku z zakażeniem bakterjalnym. Ostatnio jakby tendencja ku lepszemu.

Ilość próbek 34.

Zestawienie:

Okres	Czas podnoszenia	Sredn.	Trwałość	Sredn.	Sucha-substancja	Sredn.	Woda	Sredn.	Białko	Sredn.	P_2O_5	Sredn.	% Kożuchujących	Sredn.	Bakterie kwasu	
															oct.	masł.
II Wiosna 1926	72— 116	99	17—30	20	23,5— 27,4	26,4	72,6— 76,5	74,5	40,0— 46,8	43,0	—	—	18—37	25	29	0
III Zima 1926/27	81— 99	93	42—78	60	25,7— 29,5	27,5	70,5— 74,3	72,4	41,6— 45,8	43,6	0,73— 0,82	0,77	5—28	14	75	0
IV Wiosna 1927	90— 96	92	28—46	35	24,5— 27,0	25,8	73,0— 75,5	74,2	39,4— 44,6	41,3	0,81—	0,81	5—28	15	0	0
V Zima 1927/28	86— 103	92	10—85	29	28,5— 31,7	30,1	68,3— 71,5	68,9	39,5— 47,0	43,8	0,52— 0,67	0,59	2—17	7	44	0

Omówienia: Drożdże o niezłym czasie podnoszenia i wahającej się, ogólnie niskiej, trwałości. Tendencja ku polepszeniu jakości nie daje się zauważyć.

TABLICA VIII.

F A B R Y K A H.

Ilość próbek 33.

Zestawienie:

Okres	Czas podnoszenia	Sredn.	Trwałość	Sredn.	Sucha substancja	Sredn.	Woda	Sredn.	Białko	Sredn.	P_2O_5	Sredn.	% Kożuchujących	Sredn.	Bakterie kwasu octow.	
															mał.	0
II Wiosna 1926	76—102	92	18—40	27	27,2— 28,2	27,8	71,8— 72,8	72,3	33,1— 46,8	40,2	—	—	18—40	26	33	0
III Zima 1926/27	82—106	94	22—88	57	25,9— 28,0	27,2	72,0— 74,1	73,0	40,6— 48,5	44,2	0,68— 0,89	0,78	10—23	15	0	0
IV Wiosna 1927	77—96	85	24—98	52	24,4— 25,9	25,3	74,1— 75,6	74,4	44,9— 52,0	47,5	0,84— 0,91	0,88	3—12	9	0	0
V Zima 1927/28	73—89	84	16—70	32	28,5— 30,3	29,2	69,7— 71,5	70,6	36,4— 44,0	40,9	0,86— 0,98	0,92	2—15	7	0	0

Omówienia: Drożdże o względnie dobrym czasie podnoszenia i wahającej się trwałości. W okresach II, III i IV wolne od zanieczyszczeń bakterjalnych i o nieznacznym zanieczyszczeniu przez drożdże obce. Spadek trwałości widoczny w okresie IV wywołany widocznie przez przyczyny leżące w samej produkcji, niewyjaśnione przy badaniu próbek.

F A B R Y K A I.

Ilość próbek 30

TABLICA IX.

Zestawienie:

Okres	Czas podnoszenia	Sredn.	Trwa- łość	Sredn.	Sucha sub- stancja	Sredn.	Woda	Sredn.	Białko	Sredn.	P_2O_6	Sredn.	% Ko- żuchu jących	Sredn.	Bakterje kwasu	
															oct.	masl.
I Zima 1926	91— 126	108	62—79	70	27,0— 27,6	27,3	72,4— 73,0	72,7	38,8— 41,2	40,0	0,6	0,6	2—6	4	0	0
IV Wiosna 1926	90— 120	103	18—54	33	26,6— 32,0	28,6	68,0— 73,4	70,7	37,5— 43,7	39,9	—	—	6—25	13	0	0
V Zima 1927/28	73— 100	87	20—102	55	28,9— 36,5	32,3	63,5— 71,1	63,7	40,4— 48,9	44,8	0,64— 0,97	0,85	28—5	14	0	0

O mówienia: Drożdże o wielkiej czystości. Zbadano małą ilość próbek, gdyż w okresie: zima 1926/27 i wiosna 1927 — próbek nie nadsyłano.

TABLICA X.

Średnie z analiz drożdży w poszczególnych fabrykach za czas zimowy 1928/29 roku.

Fabryka:	B A D A N I E:									
	Czas podnoszenia minut.	Trwałość przy 35° godzin	Woda	Sucha substancja	Białko w s. s.	P_2O_5	Organy kożuchujące %	Ilość zakażonych bakteriami kwasu octowego masłowego		
A.	98	71	71,2	28,8	40,6	0,88	9	0	0	
B.	93	24	72,5	27,5	44,3	0,99	24	0	0	
C.	108	61	72,4	27,6	52,9	0,93	13	18	0	
D.	94	52	73,0	27,0	45,9	1,03	21	0	0	
E.	94	70	71,2	28,8	51,3	1,00	11	0	0	
F.	94	60	69,9	30,1	48,9	0,96	9	50	0	
G.	92	29	71,6	28,4	43,8	0,76	7	44	0	
H.	84	32	70,8	29,2	40,9	0,86	7	0	0	
I.	87	55	67,7	32,3	44,8	0,72	14	0	0	
Średnio:	94	50	71,5	28,5	45,9	0,90	13	—	—	

Ogólne zestawienie wyników.

Na zasadzie danych charakteryzujących oddzielne fabryki możemy scharakteryzować całokształt produkcji drożdży Polski.

W tym celu wykorzystamy jedynie materiał, pochodzący z ostatniego okresu: zima 1928/29, gdyż i drożdżownie, wraz z całą R. P. P. dopiero w ostatnich czasach, i to jeszcze nie zupełnie, doszły do normalnych warunków pracy.

Jaką była jakość drożdży? Dane odnośne zestawiliśmy w tablicy Nr. 10.

Z tablicy tej widzimy, że średni czas podnoszenia ciasta wynosi 94 minuty; trwałość drożdży — 50 godzin. Pod względem podnoszenia ciasta drożdże z poszczególnych fabryk są do siebie podobne. Rzeczywiście, po odrzuceniu dwu skrajnych liczb — 108 i 84 — reszta ułoży się w granicach liczb 87 — 98, bardzo blisko do średniej.

Pod względem trwałości drożdże przedstawiają większą różnorodność. Nawet po odrzuceniu skrajnych liczb — 24 i 71 — pozostałe ułożą się w szerokich granicach do 29 do 70 godzin. Najtrwalsze drożdże — fabryki *A* i *E*, są to drożdże najmniej zakażone przez obce drobnoustroje.

Co do zawartości wody, drożdże R. P. P. zawierają raczej mniej wody, niż norma (28,5% wobec 27% normalnie). Świadczy to między innymi i o tem, że fabrykanci polscy nie dążą do sprzedaży rozcieńczonego produktu.

Jeżeli porównamy badane tu drożdże z drożdżami fabryk niemieckich (Brenneri Ztg. 1926, nr. 1734, 1927 nr. 1780) zauważymy nieznaczną różnicę na niekorzyść drożdży Polski w czasie podnoszenia i znaczną różnicę w tymże kierunku w trwałości.

Główna masa badanych w Berlińskim Instytucie dla przemysłu fermentacyjnego drożdży w ciągu 1927 r. miała czas podnoszenia:

46 %	70 — 79 min.
33 %	80 — 89 min.
79 %	70 — 89 min.

Z naszych zaś fabryk zaledwie dwie posiadały drożdże o średnim czasie podnoszenia poniżej 90 minut, reszta podnosi ciasto powolniej.

Gorzej dla drożdży polskich wypada porównanie ich z drożdżami niemieckimi co do trwałości. Kiedy drożdże niemieckie w r. 1927 przeważnie wytrzymały próbę 96 — 144 godziny, a niektóre tylko próbę 72 godz., nasze drożdże dały średnio zaledwie 50 godz., najlepszy wynik jest 71 godz., niektóre zaś średnio zaledwie 24 godz.

Jest to punkt, na który producenci drożdży muszą zwrócić uwagę.

Co prawda, na obronę drożdżowni R. P. P. można przytoczyć wiele okoliczności łagodzących, jak konieczność organizowania przemysłu po wojnie

w zniszczonych warsztatach i przy drogim kapitale, produkowanie w fabrykach w czasie ich ogólnej lub częściowej przebudowy (3 większe fabryki).

Również ujemnie na jakość produkowanych drożdży wpływa niski kontyngent zakupu spirytusu przez D. P. M. S. z drożdżowni. Niskie normy zakupu spirytusu popychają drożdżownie w kierunku odfermentowywania zacierów o minimalnej zawartości alkoholu i przez to pozbawiają drożdże ich naturalnej broni chemicznej dla zwalczania postronnego zakażenia alkoholu.

Bezwzględnie zaś na dobro fabrykantów drożdży należy zapisać stałe podnoszenie się jakości drożdży z roku na rok.

Oby ten postępek trwał nadal i szedł szybszemi krokami!

Warszawa. Politechnika. Zakład Technologji Fermentacji.

J. WIERUSZ-KOWALSKI.

II-gi POLSKI ZJAZD NAUKOWEJ ORGANIZACJI W WARSZAWIE

Jak powszechnie wiadomo, w dn. 4—7 Maja b. r. odbył się w Warszawie II-gi Ogólno Polski Zjazd Naukowej Organizacji.

Jako uczestnik tego Zjazdu, interesując się sprawami Naukowej Organizacji od lat kilku, pragnę podzielić się z czytelnikami „Przemysłu Chemicznego“ wrażeniami z tego Zjazdu, przypuszczając, że sprawy zasadniczego znaczenia dla przemysłu i wszelkiej administracji wogóle, jakie tam były poruszane, a więc i dla przemysłu chemicznego, zainteresują niejednego z naszych chemików, pracujących w przemyśle i mających styczność z wszelkiego rodzaju kierownictwem.

W ostatnim Zjeździe wzięło udział około 1100 uczestników z całej Polski, w tem wielu kierowników i inżynierów z różnych gałęzi przemysłu, przedstawiciele administracji państwowej, handlu i t. d. Wśród nich znajdowało się zgórą 200 dyrektorów i kierowników. Również Rząd interesując się bardzo zagadnieniami Naukowej Organizacji był reprezentowany przez p. Wicepremiera Bartla i szereg ministrów. — Najliczniej reprezentowany był przemysł mechaniczny, metalurgiczny i górniczy. — Prócz tego na Zjazd przybyło kilkunastu zaproszonych gości z zagranicy, których nazwiska znane są na terenie Naukowej Organizacji; wymieniamy tu pp. Harringtona Emersona z Ameryki, autora słynnych „12 Zasad Wydajności“, Dr. Zimmlera, prezesa „Massarykowej Akademji Pracy z Pragi“, Francesco Mauro, prezesa Międzynarodowego Komitetu Nauk. Org., Edmond Landauera z Brukseli, Paul Devinat z Genewy, Wallace Clark'a z Ameryki, Stratilescu z Rumunji i t. d.

Treść obrad Zjazdu obejmowała zagadnienia ogólne i specjalne w 6-ciu sekcjach. Ilość zgłoszonych i wygłoszonych referatów wyniosła ok. 90-ciu Sekcje były następujące:

Zagadnienia ogólne Naukowej Organizacji.

I. Organizacja w warsztatach mechanicznych.

II. Różne zastosowanie w przemyśle. Płace. Koszty własne.

- III. Psychotechnika i szkolnictwo.
- IV. Organizacja w urzędach i biurowości.
- V. „ w rolnictwie.
- VI. „ w gospodarstwie domowym.

Frekwencja była bardzo znaczna, zwłaszcza w sekcjach I, II i III i na posiedzeniach ogólnych.

Aby choć częściowo poinformować czytelników „Przemysłu Chemicznego“ z rodzajem zagadnień natury ogólnej, jakie były poruszane w Sekcjach, pozwolę sobie przytoczyć tematy niektórych referatów, które sądzę mogą zainteresować przemysł chemiczny, A więc: „Rola zdrowego sądu w organizacji“ prof. Henri Le Chatelier, — „Zagadnienie naukowej organizacji“ inż. Harrington Emerson, — „Wpływ naukowej organizacji na umysłowość i stosunki społeczne“ prof. K. Adamiecki, — „Co daje przemysłowcowi naukowa organizacja“ inż. W. Clark, — „Przeszkody na drodze organizacji“ dr. Edmund Landauer, — „Jedność rozkazodawstwa a funkcjonalny podział pracy“ inż. Z. Rytel, — „Zastosowanie harmonogramów w przemyśle chemicznym“ inż. Michał Bornstein, — „Naukowa organizacja w przemyśle chemicznym“ inż. M. Bornstein itd. itd.

Obecny Zjazd wykazał, że w ciągu ostatnich kilku lat od czasu pierwszego zjazdu w grudniu 1924 r., Polska pod względem propagandy idei naukowej organizacji oraz zainteresowania się ostatniemi zdobyczami na tem polu kroczy na jednym z pierwszych miejsc na świecie, jak to podkreślili niektórzy z gości zagranicznych, a przede wszystkim Harrington Emerson. Ziarna rzucone przez naszych pionierów, a zwłaszcza prof. Politechniki Karola Adamieckiego, wydają obfity plon i naukowa organizacja zapaściła już mocne korzenie w nasze życie gospodarcze, pomimo zrozumiałych trudności i biernego oporu, jaki zwykle wszelkie nowe idee napotykają na swej drodze. W całym szeregu gałęzi przemysłu przeprowadzono badania i studia poważne zaś pomyślnie wyniki wprowadzono w życie. Przytoczymy tu zastosowanie zasady harmonogramów w górnictwie, w przemyśle seryjnym metalurgicznym, mechanicznym, a ostatnio nawet w rolnictwie, — dalej zasady obniżania kosztów własnych, czyli t. zw. racjonalizację pracy, — kwestję płac w przemyśle, — organizację biurowości, — usprawnienie w administracji i cały szereg innych zagadnień.

Jeśli chodzi o znaczenie, jakie postępy naukowej organizacji wywierają na obecne życie gospodarcze poszczególnych państw i stosunków międzynarodowych, to pozwolę sobie w paru słowach skreślić nadzwyczaj ciekawe referaty sekretarza Międzynarodowego Komitetu Naukowej Organizacji, dr. Edmunda Landauera, a mianowicie: „Przeszkody na drodze organizacji“ i o „Roli komitetów krajowych naukowej organizacji“. Referent logicznie i konsekwentnie przeprowadza w nich myśl, że stosowanie zasad naukowej organizacji (czy też jak w Niemczech piszą „racjonalizacji pracy“) — nie powinno się ograniczać do kilku lub kilkunastu przedsięwzięć przemysłowych danego kraju, — przeciwnie, takie ujęcie kwestji wytworzyłoby zamiast dobrobytu i postępu ostrą walkę wewnętrzną i zatargi przy jednoczesnej interwencji władz administracyjnych. Całe więc życie gospodarcze danego państwa winno przejąć się zdobyczami naukowej organizacji, aby obniżyć koszty wytwarzania i zwiększyć dobrobyt mas pracujących. Co więcej, stosowanie tej zdobyczy przez niektóre tylko państwa, a nie przez wszystkie doprowadziłoby mogło do ostrej walki konkurencyjnej, polityki dumpingowej,

nieograniczonych stawek ceł ochronnych, wreszcie w rezultacie (jak to wykazuje historia zatargów międzynarodowych) do interwencji rządów państw i niejednokrotnie konfliktów zbrojnych. Czyli, że zamiast wyników dodatnich nieracjalne, jednostronne i niepowszechne zastosowanie metod naukowej organizacji wydałoby wyniki ujemne.

Zjazd wreszcie podkreślił zasługi twórcy zasad Naukowej Organizacji inż. F. W. Taylora z racji jego obecnego 25-letniego jubileuszu i opublikowania słynnego epokowego dzieła „Shop Management“; wyraził hołd twórcy naukowych podstaw Naukowej Organizacji chemikowi prof. Henri Le Chatelier, oraz filozofowi Naukowej Org. inż. Harrington Emersonowi, autorowi słynnych „12 Zasad wydajności“, który pomimo podeszłego wieku nie zawahał się przybyć z Ameryki na zaproszenie Komitetu Zjazdu.

Jeśli chodzi o udział przemysłu chemicznego na Zjeździe, to należy niestety stwierdzić, że był on znikomy. Uczestniczyło kilkanaście osób zaledwie, gdy natomiast przedstawiciele innych gałęzi przemysłu było po kilkuset. Dowodziłoby to, że do tej pory świat chemiczny polski mało się interesuje postęпами w stosowaniu zasad Naukowej Organizacji, jeśli chodzi o metody wytwarzania i racjonalne kierownictwo. Istnieje bowiem wśród przedstawicieli sfer chemicznych pracujących w przemyśle przekonanie, że zasady Naukowej Organizacji nie dadzą się wogóle lub z trudem zastosować w przemyśle chemicznym, ze względu na jego specjalny charakter (jak np. brak naogół seryjnego wytwarzania, nieznaczny udział robotnika, przemiana materji na którą człowiek nie tak łatwo może wpływać itp.) Tymczasem należy tu kategorycznie podkreślić, że metody Nauk. Organizacji, jako mające charakter absolutnie ogólny, dadzą się zastosować i w przemyśle chemicznym; oczywiście kierownicy będą tu mieli czasem znaczne trudności i tylko dokładna znajomość metod Naukowej Organizacji jako nauki pozwoli im ustrzec się od wielu błędów i rozczarowań. Tak zwany popularnie „zdrowy sens“, „zdrowy rozum“ i rutyna dziś są, jak to wielokrotnie stwierdzano na Zjeździe, niewystarczające.

Tem więcej należy tu być ostrożnym, że mając przykłady z życia, gdzie jakoby istnieje racjonalizacja pracy: przy dokładnem wnikięciu w istotę sprawy często można się przekonać, że postępowanie to nic nie ma wspólnego z istotą naukowej organizacji.

Według słów inżyniera amerykańskiego Wallace-Clark'a: „Jest wielu właścicieli i kierowników, którzy są teoretycznymi zwolennikami Naukowego Kierownictwa, lecz nie wiedzą jak je praktycznie zastosować do zagadnień istniejących. Ludzie ci chcą wiedzieć, w jaki sposób Naukowe Kierownictwo może dać im więcej niż zdrowy sąd i techniczna wiedza, osiągnięta doświadczeniami całych pokoleń. I zaraz znajdujemy odpowiedź, że istnieje 8 zasadniczych metod, które należy wprowadzać w życie.

- 1) Lepsze metody organizacji,
- 2) Metody studjowania faktów,
- 3) Naukowy punkt widzenia,
- 4) Technika planowania,
- 5) Metody udoskonalania procesów,
- 6) Zachęcające systemy płac,
- 7) System kosztów własnych i budżetowania,
- 8) Metody kierowania przedsiębiorstwem.

Że przy wprowadzaniu w życie tych metod napotyka się na poważne trudności, o tem znakomicie informuje w postaci wykresu odczyt członka Inst. Naukowej Organizacji inż. J. Śmigielskiego. Przytoczymy kilka najważniejszych punktów:

- 1) Brak zrozumienia istoty Naukowej Organizacji, gdy
 - a) cel jest zbyt wysoki w stosunku do czasu i warunków, w jakich pracuje organizator,
 - b) gdy prawo inercji myśli ludzkiej jest niedoceniane
 - c) gdy prawo przyczynowości stawiane jest poza nawiasem życia przemysłowego.

2) Specyficzne warunki, które są skutkiem zwyczajów, stosunków i sposobu postępowania dawno istniejących w przemyśle. Ciążą one na:

- a) sferach kierowniczych,
- b) na środowisku klasy robotniczej

Obszernie zajmował się już od kilku lat sprawą naukowej organizacji w przemyśle chemicznym inż. Michał Bornstein.¹⁾ Podawał on przykłady zastosowania harmonogramu prof. Adamieckiego przy fabrykacji kleju kostnego w Zakładach „Strem“, w odczycie na posiedzeniu przemysłowców 3. 6. 1924 r. „Kilka słów w sprawie organizacji pracy na tle dzieła Forda *Moje życie i praca*“, oraz w referatach wygłoszonych w ciągu kilku ostatnich lat na posiedzeniach Pols. Towarzystwa Chemicznego w Warszawie, (przytoczymy „Kontrola Graficzna w Przemśle Chemicznym“). Również przypominamy, że o Naukowej Organizacji pisał inż. J. Hawliczek²⁾, inż. St. Dyndowicz³⁾, oraz inż. T. Zamoyski⁴⁾.

Jako wyraz tego zainteresowania się naukową organizacją została powzięta decyzja (na posiedzeniu Zw. Wiel. Przem. Chem. w r. 1924) utworzenia komisji Naukowej organizacji. Obecnie po II Zjeździe Naukowej Organizacji w Warszawie ma być utworzona (obok istniejących 9 innych sekcji) przy Instytucie Naukowej Organizacji specjalna sekcja „Chemiczna“, jako ciąg dalszy prac Sekcji Naukowej Organizacji przy Związku Przemysłu Chemicznego. Będzie to wdzięczne pole dla młodych chemików, pracujących w przemyśle chemicznym, do wzięcia czynnego udziału w stosowaniu metod naukowej organizacji i popchnięcia u nas tej sprawy naprzód.

Grodzisk Maz. Zakłady Chemiczne.

A. HIRSZOWSKI.

ZATRUCIA ZAWODOWE PRZY FABRYKACJI BARWNIKÓW SMOŁOWYCH I PRODUKTÓW PRZEJŚCIOWYCH ORAZ SPOSOBY ZAPOBIEGANIA TAKOWYM.

Sprawa zatruc zawodowych w przemyśle chemicznym stała się szczególnie aktualną podczas wojny światowej oraz w pierwszych latach po jej zakończeniu. Przedwojenne dane, dotyczące tej sprawy są bardzo szczupłe:

¹⁾ Przemysł Chem. 9, 243 (1925); 11, 511, 677 (1927).

²⁾ Przemysł Chem. 10, 28, 58 (1926).

³⁾ Przemysł Chem. 10, 137 (1926).

⁴⁾ Przemysł Chem. 7, 293 (1923); 8, 270 (1924); 10, 143, 218 (1926).

w literaturze chemicznej spotyka się wprawdzie tu i ówdzie bardzo zwięzłe wzmianki o własnościach trujących rozmaitych środków chemicznych, lecz tylko z raportów niemieckiej inspekcji fabrycznej dowiadujemy się o licznych wypadkach zatruc zawodowych, wynikiem których była często długotrwała choroba, a nierzadko nawet i śmierć.

Tuszę, że każdy chemik uzmysławia sobie dokładnie, czym był przemysł chemiczny w Niemczech przed wojną i jak szybko się on rozwijał dzięki ogromnemu nakładowi mozolnej pracy twórczej, kosztem olbrzymich kapitałów, ale i kosztem zdrowia i życia ludzkiego; a jeżeli przy tak szybkim rozwoju przemysłu zarejestrowano stosunkowo niewielką ilość wypadków zatruc zawodowych, to przypisać to należy temu, że Niemcy są:

1) narodem nadzwyczaj solidarnym, który umie zachować dyskrecję w sprawach, jawność których mogłaby zahamować rozwój jakiejś gałęzi ich przemysłu lub zaszkodzić ich opinii światowej,

2) narodem nadzwyczaj przedsiębiorczym, który, po dokładnem zanalizowaniu zaszłych wypadków, postarał się przedewszystkiem jaknajdokładniej zaznajomić z własnościami wytwarzanych produktów i następnie tak udoskonalić metody fabrykacyjne oraz aparaturę, aby ilość takich wypadków zredukować do minimum.

Tyle wiemy z przed wojny.

Wojna przewróciła wszystko do góry nogami: prawie we wszystkich państwach, należących do „Ententy“, poczęto fabrykować środki wybuchowe i będąc odciętym od Niemiec, jako metropolji fabrykacji barwników, wytwarzać barwniki, początkowo z produktów przejściowych, otrzymywanych od „aliantów“, a następnie i same produkty przejściowe. Fabrykowano tedy na gwałt co się dało, nie mając zazwyczaj prawie pojęcia o własnościach wytwarzanych produktów; fabrykowano w pierwszej linii środki wybuchowe, a ponieważ te ostatnie służą czasami jako produkty przejściowe dla fabrykacji barwników, więc dział ten, szczególnie po zakończeniu wojny, rozszerzono i zaczęto wyrabiać rozmaite produkty przejściowe już na wielką skalę. Tymczasem ilość wypadków zatruc zawodowych mnożyła się z tak przerażającą szybkością, że kierownictwo fabryk stanęło przed alternatywą: zamknięcia odnośnych instalacyj albo też udoskonalenia sposobów fabrykacji i aparatury; pilną przytem uwagę zwrócono na badanie własności wytwarzanych produktów i ich działanie na organizm ludzki.

Ogólnie mniemano dotąd, że zatruc się można przy fabrykacji chemicznej tylko przez wchłanianie gazów albo też oparów łatwo lotnych płynów, — smutne jednak doświadczenie wykazało, że i pewne ciała stałe, jak dwunitrotoluen i p-nitroanilina, są nie mniej od płynów, w rodzaju aniliny, niepokojąciami.

W Stanach Zjednoczonych dał się zauważyć w ciągu lat ostatnich duży postęp dzięki zamknięciu mniejszych fabryk i skoncentrowaniu fabrykacji produktów przejściowych w kilku większych wytwórniach: podczas gdy w r. 1916 nitrobenzen i anilinę fabrykowano w 10 przeszło instalacjach, obecnie fabrykuje się je zaledwie w kilku, ale za to urządzonych według ostatniego słowa techniki współczesnej; polepszenie zaś stosunków zdrowotnych znalazło swój wyraz w roztoczeniu większej pieczy nad zatrudnionymi robotnikami: do fabryk tych zostali przydzieleni specjaliści nadzorczy bezpieczeństwa, a lekarze mieli za zadanie nie tylko leczyć otrutych i kwalifikować nowowstępujących kandydatów do pracy, ale, po gruntownem obznajo-

mieniu się z rozmaitemi operacjami fabrykacyjnymi i niebezpieczeństwem, tkwiącem w nich, czuwać nad najwcześniejszymi objawami zatrucia zawodowego, a wedle możliwości zapobiegać im. Jednak tutaj należy podkreślić rzecz bardzo charakterystyczną, a mianowicie to, że do dziś dnia w Stanach Zjednoczonych równoległe ze wzorowymi wytwórniami istnieją inne bardzo i bardzo prymitywnie urządzone. Zato przemysł amerykański posiada jedną przewagę nad europejskim, mianowicie: nieobecność kobiet w zespole robotniczym. W ciągu r. 1918 były projekty między innymi zastąpienia mężczyzn przez kobiety w kilku wytwórniach, — i kilka kobiet rzeczywiście pracowało w nich, — lecz gdy tylko podpisano zawieszenie broni, kobiety zwolniono i obecnie nie ma się wcale zamiaru zatrudniania ich w jakiegokolwiek wytwórni chemicznej. Jest to decyzja bardzo racjonalna, gdyż według mniemania autorytetów lekarskich, należałoby jaknajgoręcej odradzać zatrudniania kobiet w fabrykach, wystawiających je na działanie trucizny, bynajmniej nie dlatego, by kobiety miały być więcej wrażliwymi na trucizny od mężczyzn, lecz ponieważ skutki swych zatruc mogłyby przekazać potomstwu.

Co się tyczy Niemiec, to Niemcy przez cały szereg lat przeprowadzali doświadczenia w celu ustalenia działania stosowanych w przemyśle barwnikarskim produktów na zwierzęta i zebrali bardzo poważny materiał, który obok istniejącego już niestety z praktyki materiału doświadczalnego z ludźmi stanowi bardzo poważny przyczynek wiedzy technicznej.

Ponieważ byłoby bezcelowem w każdym państwie powtarzać te same doświadczenia ze zwierzętami, w międzyczasie zaś ponosić zupełnie zbyteczne ofiary w ludziach, należałoby w jaknajszerszym zakresie skorzystać z egzystującego już materiału doświadczalnego, opublikować go we wszystkich językach i zwrócić się z gorącym apelem do wszystkich państw, pracujących w tej dziedzinie, aby w imię wzniosłej idei: „ochrony życia ludzkiego“ komunikowały rezultaty swych badań w prasie chemicznej; znając z tych komunikatów działanie rozmaitych produktów przejściowych na organizm ludzki, fabrykanci, wytwarzający takowe, wiedzieliby już, jakie im grozi od danego związku niebezpieczeństwo i w jakim kierunku należałoby aparaturę i sposób fabrykacji udoskonalić, aby możliwie zapobiec nieszczęśliwym wypadkom zatrucia.

Referat niniejszy skreśliłem według następującego planu: po zaznajomieniu czytelników z własnościami chemicznymi i fizycznymi oraz działaniem fizjologicznem rozmaitych surowców, produktów przejściowych i pomocniczych oraz barwników, podaję szkic zasadniczych operacji, stosowanych przy fabrykacji barwników, a połączonych z pewnem niebezpieczeństwem dla zdrowia robotnika, czy to stałem i dobrze poznanem, czy też przypadkowem i nawet przez bardzo doświadczonych chemików zupełnie nieoczekiwanem; w końcu podaję dane, dotyczące możliwego zapobiegania nieszczęśliwym wypadkom zatrucia, oraz wskazówki, jak należy otrutych ratować. — Referat ten nie ma bynajmniej pretensji do tego, by był zupełnie wyczerpującym, ani też do tego, aby obejmował całokształt procesów, stosowanych przy fabrykacji barwników i produktów przejściowych, — jest to tylko nagi szkic operacji, ułatwić mający zobrazowanie niebezpieczeństwa samej fabrykacji dla zdrowia ludzkiego.

Korzystałem przy zestawieniu tego referatu ze źródeł niemieckich, angielskich i amerykańskich, — przytaczając również dane, oparte na własnem mem doświadczeniu.

Surowce: Benzen, toluen, ksylen, naftalen i antracen.

Przy omawianiu własności trujących benzenu, toluenu i ksylenu można je traktować razem, gdyż różnią się one pomiędzy sobą tylko stopniem działania. Wstąpienie grupy metylowej zmniejsza jadowitość, i dlatego ksylen jest znacznie mniej trującym od benzenu, lecz różnica między benzenem i toluenem nie jest zbyt wielką. Wszystkie te związki są trujące, atakując centralny system nerwowy, powodując utratę przytomności, obniżenie temperatury i zaburzenia oddechu oraz tętna serca. Przy lekkich wypadkach następuje rozdaj upojenia alkoholowego z podnieceniem, wesołem lub kłótliwem, oraz bólem i zawrotem głowy; następuje przygnębienie, uczucie niesamowitości, utrata apetytu, mdłości, a czasami wymioty. Przy silniejszym zatruciu, gdy opary są cięższe, skutek jest bardzo szybki i okres podniecenia może przyjąć formę ostrego szału (delirium): poszkodowany wykrzykuje wesoło i śpiewa, a staje się często natyle niesfornym, że z trudnością można sobie dać z nim radę przy wyprowadzaniu z fabryki; po tym napadzie szału następuje utrata przytomności: oddech staje się szybkim i płytkim, a po krótkich konwulsjach następuje śmierć. — Jeszcze silniejsze zatrucie może spowodować natchmiastowy zapad (collaps) i śmierć w ciągu kilku minut z powodu paraliżu nerwu centralnego, kontrolującego oddech.

Jeżeli zachodzi zatrucie nie wskutek jednorazowego narażenia się, lecz dzięki powtarzającym się wypadkom takowego, działanie benzenu poznaje się charakterystycznie i łatwo: działa on na organy krwiotwórcze, głównie na szpik kostny, — a w rezultacie daje się zauważyć spadek ilości czerwonych i białych ciałek krwi. — Zanotowano w pewnym wypadku, że ilość czerwonych ciałek krwi u dziewczynki 14-letniej, operującej przy pieczętowaniu baniek cementem z kauczuku z benzenem, wynosiła tuż przed śmiercią tylko 640.000, a białych — 600, — wtedy, gdy norma wynosi przy czerwonych ciałkach krwi 5,000.000 - 6,000.000, a przy białych — 700.000. — W Massachusetts zaszło 5 wypadków chronicznego zatrucia benzenem u kaloszarzy; z tych w jednym wypadku robotnik, pracujący w ciągu 2 miesięcy, umarł w stanie zamroczenia, wśród konwulsyj; przed śmiercią ilość czerwonych ciałek krwi spadła do 1,616.000, a białych do 850. — Należy odnotować owe zadziwiające działanie benzenu na włoskowate naczynia krwionośne, które pękając powodują wylew podskórny krwi i z błon śluzowych: skóra pokrywa się purpurowymi plamami, podobnymi do siniaków, następuje krwawienie dziąseł, czasami poważne krwawienie nosa lub krwotok z żołądka lub kiszki, a u dziewczym — krwotoki menstruacyjne.

Wrażliwość na zatrucie benzenem jest bardzo różną; jest to fakt, który należy brać pod uwagę przy zatruciach zawodowych. Niedawno komunikowano o śmierci montera rurowego od oparów benzenu; monter ten zmieniał węzownicę w zbiorniku po benzenie; sam zbiornik został dokładnie przedmuchany parą wodną, zanim monter wszedł do jego wnętrza. Razem z nim znajdował się w zbiorniku robotnik, który się jednak nie otruł: lekarz orzekł, że w rzeczywistości warunki fizyczne montera spowodowały jego śmierć. Poczęści jest to prawdą: nadwrażliwość na trucizny jest niezawodnie warunkiem fizycznym, — wszelako nie jeden mógłby wytłumaczyć w ten sposób śmierć od gorączki tyfusowej, wynikającej z picia wody zarażonej, ponieważ zawsze zostaje znaczna ilość ludzi, którzy pili tę samą wodę, a jednakowoż uniknęli zakażenia. — Wrażliwość indywidualna odgrywa słusznie

ważną rolę zarówno przy epidemjach chorób zaraźliwych, jak i przy otruciach zapomocą związków, stosowanych w przemyśle. Przykładem rozmaitej odporności na benzen może służyć relacja kierownika pewnej instalacji koksowniczych produktów ubocznych: dzięki pewnemu wypadkowi benzen przerzuciło i 2 robotników w tym oddziale zasłało i zemdlało; 2 innych, którzy chcieli ich uratować, zasłało również; gdy wreszcie w taki sposób 6 zachorowało, wybuchła panika wśród robotników, i dopiero włoch pewien zadeklarował, że on wejdzie i wyratuje owych 6, gdyż nigdy nic sobie nie robił z oparów benzenu; i rzeczywiście, włoch wszedł do aparatu, nie mając nawet maski na sobie, i wyciągnął owych 6 robotników jednego po drugim, sam zaś widocznie nic nie ucierpiał. — Byłoby jednak nieopatrznem twierdzenie, że włoch był typem normalnym; w rzeczywistości, brak jego wrażliwości był wprost odchyleniem od normy.

Przy fabrykacji barwników zarejestrowano wypadki zatrucia zapomocą mniej lub więcej ciężkich oparów benzenu: pewnemu robotnikowi polecono zmienić tryskacz u płóczki benzenowej, przyczem zapowiedziano mu, by do wnętrza płóczki nie wchodził, aczkolwiek była ona próżna, lecz nie oczyszczoną; on jednak zignorował zakaz; otworzył właz, spuścił drabinkę do płóczki i wszedł do niej, — za nim zaś 3 jego pomocników; z chwila, gdy pierwszy robotnik stanął na ostatnim szczeblu drabinki, poczuł on, że zemdleje, więc zaczął się szybko wspinać z powrotem i byłby spadł na dno płóczki, gdyby go dwaj jego pomocnicy wczas nie podchwycili i nie wyciągnęli z płóczki; w międzyczasie ostatni robotnik spadł na dno płóczki i gdy go z niej wyciągnięto zmarł wkrótce. — W tym wypadku nie zadano sobie trudu przemycia płóczki, gdyż nie suponowano, żeby ktokolwiek wszedł do jej wnętrza. — Podobne wypadki zdarzały się częściej z nieposłusznymi i nieostrożnymi robotnikami. Nawet maska *Draegera* nie jest zawsze dla obrony dostateczną: niedawno robotnik, zaopatrzony w maskę, zemdłał w zbiorniku i zmarł wkrótce po wyciągnięciu go z takowego; jedyną chyba przyczyną śmierci była niedostateczna szczelność maski.

W Niemczech skonstatowano, jak niebezpieczną jest praca oczyszczenia i reperacji naczyń, w których znajdował się benzen. Lewin komunikuje w r. 1907 o śmiertelnem otruciu robotnika, ratującego drugiego, nieprzytomnego od oparów benzenu: kocioł po benzenie stał próżny przez 22 godziny, następnie przemyto go trójrotnie zimną wodą, a dwukrotnie przeparowano parą i pozostawiono przez noc napełniony zimną wodą. Robotnik, któremu polecono reperację kotła, zabrał z sobą do wnętrza jego rurę, przez którą wpuszczano do kotła sprężone powietrze; mimo to zemdłał i spadł na dno kotła; kilku robotników starało się wydostać go, lecz wszyscy zrezygnowali wobec odurzenia, jakiemu ulegli; wreszcie inżynier, zaopatrzony w maskę, wyciągnął pierwszego robotnika, ratując go w ten sposób, gdy tymczasem drugi robotnik, który początkowo chciał pierwszego wyratować, zmarł w 10 minut po wydobyciu go z kotła.

Jeden z kierowników fabryki barwników tłómaczy wypadki takie w sposób następujący: nie jest to bezpiecznem wpuszczać robotnika do zbiornika lub alembika benzenowego, nawet po dokładnem ich wymyciu, dopóki nie wywietrzały one w ciągu przynajmniej 2 dni, gdyż jest on mniemania, że metal absorbuje benzen, który z niego bardzo powoli wyparowuje.

Również trującym jest zastosowanie „solvent-nafty“, będącej w rzeczywistości nieczystą mieszaniną toluenu z ksylenem, przy fabrykacji kwasu naf-

tionowego i benzydyny: tak np. naftalen nitruje się zapomocą saletry chilijskiej i kwasu siarkowego, następnie redukuje się nitronaftalen zapomocą opilków żelaznych i kwasu solnego, a otrzymaną alfa-naftyloaminę usuwa się z błota żelaznego zapomocą solvent-nafty, ogrzewanej parą; następnie odzyskuje się ten rozpuszczalnik dla dalszego użytku zapomocą destylacji. Przy stosowaniu pewnej metody otrzymywania benzydyny i tolidyny przeprowadza się redukcję zapomocą pyłku cynkowego i solvent-nafty.

Co się tyczy naftalenu, to doświadczenia Eulenburga wykazały, że nie wywołuje on u zwierząt nic innego oprócz podrażnienia pyska, nosa i oczu, z wywołaniem ślinotoku i łzawienia; robotnicy, pracujący z gorącym naftalenenem, cierpią na ból głowy i odczuwają pewną konfuzję, wywoływaną oparami jego.

Ten sam skutek skonstatował Eulenburg od gorącego antracenu; ponadto wywołuje antracem u ludzi egzemę.

Produkty przejściowe: Pochodne benzenu.

Najważniejszymi związkami, stosowanymi przy fabrykacji barwników, są pochodne benzenu. Ilość i złożoność tych związków jest bardzo wielka i aczkolwiek różnią się one między sobą w budowie swej chemicznej, jednak działanie ich na organizm ludzki jest to samo. — Stosunek budowy ich chemicznej do działania fizjologicznego może być w sposób następujący ujęty:

Fenole są hydroksypochodnymi; np. kwas karbolowy jest hydroksybenzenem, krezol jest hydroksytoluenem, naftol — hydroksynaftalenenem. Wejście grupy hydroksylowej czyni naftole, alfa- i beta-, więcej drażniącymi w swem działaniu od naftalenu. Wzrost liczby grup hydroksylowych zwiększa jadowitość, tak np. pyrogallol, trojhydroksybenzen, jest silniejszy od fenolu, który jest monohydroksybenzenem; lecz fenol nie jest jako trucizna fabryczna tak niebezpiecznym, jak benzen, ponieważ jest mniej lotnym; fenol powoduje poważne oparzelizny, lecz jako trucizna fabryczna jest praktycznie mało znanym.

Pyrogallol, zwykle zwany kwasem pyrogallowym, stosuje się w Stanach Zjednoczonych dla fabrykacji gallocjanin. W Niemczech zaszły wypadki zatrucia tym produktem, w Stanach Zjednoczonych zaś wypadków takich nie zanotowano.

Wejście grupy sulfonowej (SO_3H) do pochodnych benzenu usuwa jadowitość, tak np. anilina staje się nieszkodliwą przez sulfonowanie; tak samo fenol.

Wejście grupy karboksylowej ($COOH$) powoduje ten sam efekt: kwas nitrobenzoesowy (nitrobędźwinowy) jest nieszkodliwy, aczkolwiek nitrobenzen jest bardzo trującym.

Grupa acetylowa ($COCH_3$) zmniejsza jadowitość: acetanilid (acetoanilina) jest mniej trującym od aniliny.

Wprowadzenie grupy alkilowej, metylowej (CH_3) lub etylowej (C_2H_5), zmniejsza jadowitość: dwumetyloanilina jest mniej trującą od aniliny. Jednakowoż ma to tylko miejsce wtedy, gdy wymiana odbywa się w bocznym łańcuchu, przy wymianie H w grupie NH_2 ; jeżeli wymiana następuje wewnątrz pierścienia, tworzy się toluidyna, która jest tak samo trującą, jak anilina.

Jadowitość dwuamin jest większą od takowej związków z jedną grupą aminową (NH_2): fenylenodwuamina jest więcej trującą od aniliny.

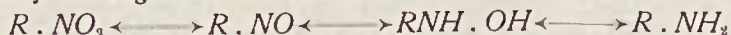
Chlor, wchodząc do związku aromatycznego, zmienia go bardzo mało niezawodnie nie zwiększa jego jadowitości, a faktycznie chlorobenzen zdaje się być mniej trującym od benzenu.

Grupa nitrozowa (NO) i nitrowa (NO_2) zawsze zwiększają jadowitość bez względu na to, czy wchodzi do pierścienia, czy też do bocznego jego łańcucha. Wszystkie związki aromatyczne, zawierające azot, są więcej trującymi od niezawierających go, lecz niema prawideł, aby jadowitość ich zwiększała się w miarę zwiększania się ilości grup nitrowych. Np. izomer 1, 2, 4-dwunitrofenolu jest znacznie więcej trującym od trójnitrofenolu (kw. pikrynowego). Mononitrobenzen atakuje więcej centralny system nerwowy od dwunitrobenzeny, lecz ostatni działa więcej destrukcyjnie na krew.

Niema prawidła co do jadowitości związków polimerycznych, — lecz zazwyczaj, według Fränkla, pozycja orto jest mniej trującą od para. To jest ogólna opinia praktyków w stosunku do o i p-toluidyny, z których ostatnia jest ogólnie uznana jako znacznie więcej niepokojącą. — Zazwyczaj p-nitroanilinę uważa się za więcej niebezpieczną od meta-związku, a orto-za mniej niebezpieczną, — lecz doświadczenia ze zwierzętami, przeprowadzone przez Lewisa w „Sprague Memorial Laboratory“ w Chicago, wykazały, że dla królików meta-związek był więcej trującym od para-związku. W wypadku nitrochlorobenzenów izomer orto- stoi na czele, następnie para-, wreszcie — meta-. Co się tyczy fenylenodwuamin zdania praktyków z przemysłu barwnikarskiego są podzielone, gdyż jedni twierdzą, że położenie para- jest najgorsze, drudzy — że meta-.

Produkty substytuowane, utworzone przez wymianę wodoru w pierścieniu, są stanowczo więcej trującymi od produktów substytuowanych, otrzymanych przez wymianę wodoru w łańcuchu bocznym: toluidyny są bardzo trującymi; benzyloamina jest nieszkodliwa.

Działanie fizjologiczne związków nitrowych i amidowych daje w ogólności ten sam obraz kliniczny, różniący się w pewnych detalach i z pewnymi zadziwiającymi wyjątkami. Według Curschmanna, ważna różnica pomiędzy związkami nitrowymi i amidowymi polega na tem, że ostatnie są wprost truciznami krwi i wszystkie objawy, wywołane przez nie, sprowadzają się do ich działania na krew, podczas gdy związki nitrowe, działają oprócz tego na centralny system nerwowy. Że to jest prawdą względem związków nitrowych, nie ulega wątpliwości, lecz, według Heubnera, jest to prawdą względem wszystkich pochodnych benzenu, zarówno amidowych, jak i nitrowych. Heubnerowi udało się przy jego doświadczeniach z królikami, gdyż wywołał on efekt narkotyczny z zapadem (collaps) i paralizem, zanim mogła zajść zmiana krwi, i twierdzi on, że nie tylko nitrobenzen, lecz fenol i anilina wywierają wpływ na ośrodki niższe oddechowe, ośrodki, kontrolujące skurcz i rozkurcz naczyń krwionośnych i centrum regulacji ciepła. Zdanie Heubnera popiera W. Lipschitz w swym artykule: „Aromatyczne ciała nitrowe i aminowe jako trucizny krwi“, w którym, opierając się na odwracalności reakcji według nast. schematu:



oraz na identyczności sposobu i zjawisk zatrucia nitrobenzenami i pochodnymi aniliny, twierdzi, że:

1) wykazanie obecności aniliny w trupie nie wystarcza bynajmniej do twierdzenia, że została ona jako taka wprowadzona do organizmu, gdyż może się ona w nim utworzyć także z nitrobenzeny.

2) otrucia nitrobenzenami i aminobenzenami są skutkiem tego samego czynnika, którym, według jego hipotezy, są aminofenole, obecność których wykryto w moczu.

Przy lekkim wypadku otrucia zapomocą jednego z tych związków aromatycznych twarz czerwienieje, ma się uczucie obrzmiałości i pulsowania w głowie, palenia w gardle, odczuwa się trudność rozszerzania klatki piersiowej, następnie dostaje się mocnego, pulsującego bólu głowy, z zawrotem, szumem w uszach i pewnem zaburzeniem wzroku. Czerwienienie twarzy ustaje, kolor staje się sinym, przy niebieskich wargach i języku, podczas gdy białka oczu często zabarwiają się na żółto. Jeżeli się choremu udzieli szybko pomocy, polegającej na usunięciu wszelkiego kontaktu z trucizną, wtedy atak może trwać tylko kilka godzin, robotnik zaś może być w stanie powrócić do pracy dnia następnego. Lecz nawet przy takim słabym wypadku, jak wyżej wspomniany, niebieskawy kolor warg i języka może pozostać przez kilka dni. Przy cięższych wypadkach kolor twarzy staje się szaro-niebieskim, wargi i język sinieją mocniej, mięśnie drżą, robotnik chwieje się i pada, jakgdyby jego kolana załamywały się; następnie dostaje mdłości i może wymiotować, narzekając na kurcze brzucha i bardzo wielką słabość. Czasami, zazwyczaj w kilka godzin po ataku, chory traci przytomność: oddech jego staje się płytkim i szybkim, puls jest słaby, trzepocący, nieregularny i nadzwyczaj przyśpieszony; skóra staje się zimną, a ciśnienie krwi zazwyczaj niskie. Jeżeli zamroczenie trwa, oddech i puls stają się coraz wolniejszymi, odbywa się mimowolne oddawanie stolca i uryny i zazwyczaj tuż przed śmiercią następują konwulsje. — Cechą znamioną wszystkich tych zatruc jest to, że atak rzadko ma miejsce podczas pracy robotnika, lecz prawie zawsze w jego drodze powrotnej do domu lub w kilka godzin później.

Sposób zatrucia. Lotne związki tej grupy mogą być wdychane, — lecz właśnie przy lotnych związkach absorbcja przez skórę jest ważniejsza i zapewne jest jedyną formą otrucia dla związków stałych.

Im związek jest lotniejszy, tem szybsze jest otrucie. Cyjanoza jest większą przy otruciu pochodniami amidowemi, — natomiast działanie na centralny system nerwowy jest wyrazistsze przy otruciu pochodniami nitrowemi. Przy doświadczeniach Haya ze samym sobą, w kilka godzin po powtórnem zastosowaniu 0,1 g dwinitrobenzenu w maści, wargi jego przyjęły jasnoniebieski kolor, skóra jego — ołowiany, puls jego wynosił 120 z wysoką rozciągliwością, i miał on uczucie obrzmiałości i pulsowania w głowie. — Curschmann wywołał u kotów śmiertelne otrucie p-nitroaniliną, wcierając kilka gramów takowej w ich skórę; ten sam rezultat otrzymał on z fenylendwumaminą. — Absorbacji przez skórę sprzyja blizki kontakt, ciśnienie lub tarcie, ciepła atmosfera, która zagrzewa powierzchnię naczyń krwionośnych i wywołuje poty, przy osobistej idjosynkrazji (zapewne zależnej od charakteru potu), i wkońcu zdolność związku rozpuszczania kwasów tłuszczowych i przenikania szybko przez skórę.

Aczkolwiek bezwątpienia absorbcja przez skórę jest najważniejszym czynnikiem przy otruciach fabrycznych, jednakowoż wdychanie oparów i pyłu nie mało się do nich przyczynia, jak wykazano np. przy badaniach w Anglii otrutych trójnitrotoluenem podczas wojny; większość otruc trójnitrotoluenem w fabrykach amunicyjnych zaszło wskutek bezpośredniej styczności z substancją, — jasnym jednak było, że para i pył były także nie do zlekceważenia. To samo skonstatowano w amerykańskiej fabryce TNT, w której

większość wypadków zatruciu wynikała od kontaktu, — choć i opary, specjalnie zaś zmieszane z parą wodną, wywoływały łatwą do rozpoznania absorbcję trucizny.

C. d. n.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

Nowsze teorie powstawania węgla kamiennego. — W. FUCHS. — *Brennstoff-Chem.* 9, 153—156 (1928).

Poprzednio przedstawił już autor dzisiejszy stan teorii ligninowej¹⁾, obecnie omawia prace, które usiłują w odmienny sposób wyjaśnić powstawanie węgla kam. Przedewszystkiem zajął się autor pracami Bergjusa, który wychodzi z założenia, że procesy biologiczne nie miały znaczenia przy tworzeniu się węgla kam., oraz, że najróżniejsze wyjściowe materiały roślinne przemieniają się w taką samą substancję węglową. Bergius stara się przewęglanie przedstawić wyłącznie na drodze procesów fizyko-chemicznych i jest zdania, że kwestję rozwiąże się studjowaniem w laboratorium przewęglania substancyj ściśle scharakteryzowanych analitycznie.

Z zupełnie odmiennych założeń wyszedł McKenzie Taylor²⁾. Oparł się on na ciekawych spostrzeżeniach przy badaniu gruntu w delcie Nilu, a wyniki prac doprowadziły go do następujących wyobrażeń: Materiał roślinny w środowisku kwaśnem i bez pokrywy — tworzy torf. Rozpad torfu pod pokrywą niezhydrolizowanej glinki wapniowej prowadzi do utworzenia węgla brunatnego. Natomiast warstwy przykrywające węgiel kamienny i antracyt ulegały wymianie zasad przez działanie roztworu soli kuchennej, a utworzone gliny sodowe rozpadały się hydrolitycznie pod wpływem wody. W ten sposób powstawało medium alkaliczne, w którym odbywał się anaerobowy rozpad torfu. W tych warunkach czynność bakterij usuwała węglowodany, a reszty substancyj roślinnych tworzyły masę węglową. Teorja Taylora ma wiele punktów stycznych z teorją ligninową, lecz jest zbyt jednostronną. J. D.

O wymywaniu siarkowodoru z gazów przemysłowych zapomocą alkalicznych roztworów żelazicyjanku potasowego. — F. FISCHER i P. DILTHEY. — *Brennstoff-Chem.*, 9, 122—126 (1928).

Autorzy zajmują się wymywaniem siarkowodoru z gazów na podstawie reakcji $2K_3Fe(CN)_6 + H_2S + 2KOH = 2K_1Fe(CN)_6 + S + 2H_2O$ i badają wpływ alkaliów na przebieg reakcyj ubocznych, wpływ stężenia żelazicyjanku potasowego oraz stopień zredukowania roztworów $K_3Fe(CN)_6$ w momencie ukazania się H_2S w gazach wylotowych. Następnie omawiają różne możliwości regenerowania żelazicyjanku z żelazocjanu i przypuszczają, że najtańszą byłaby regeneracja elektrolityczna. Wyniki pomiarów ujęto w 10 tabel. J. D.

O wymywaniu kwasu węglowego z gazów przemysłowych zapomocą węglanów alkaliów przy zwykłym ciśnieniu. — F. FISCHER i P. DILTHEY. — *Brennstoff-Chem.*, 9, 138—144 (1928).

W pracy tej zbadano szczegółowo różne możliwości wymywania kwasu węglowego węglanami alkaliów.

¹⁾ Brennstoff-Chem., 8, 187 (1927).

²⁾ Fuel, 7, 127, 129, 130 (1928); Brennstoff-Chem., 8, 174 (1927).

W doświadczeniach laboratoryjnych najlepszą formą okazało się absorbowanie kwasu węglowego gorącym roztworem węglanu, a wypędzanie kwasu węglowego powietrzem również na gorąco. Optimum temp. absorbcji leży prawdopodobnie około 70—80° C. Powyżej i poniżej tej temperatury stopień absorbcji spada. Przy regeneracji podwyższenie temperatury działa oczywiście dodatnio. Szybka regeneracja dała się skutecznie przy 90—95° C.

Na podstawie doświadczeń wstępnych na małą skalę w aparaturze, którą przedstawiono na rysunku, zbudowano aparaturę większą, działającą jako płóćka ciągła. Rezultaty tu otrzymane potwierdzają wyniki doświadczeń wstępnych. *J. D.*

O wpływie bitumu otrzymanego tetralinową ekstrakcją pod ciśnieniem na zdolność koksowania węgla kamiennego. — **E. BERL** i **H. SCHILDWÄCHTER.** — *Brennstoff-Chem.*, 9, 121—122 (1928).

Obu częściom bitumu: oleistej i stałej, przypisujemy odmienną funkcję przy koksowaniu. Autorzy, którzy zajmowali się ekstrakcją zapomocą tetraliny, zbadali obecnie wpływ tą drogą otrzymanych ekstraktów na wzdymanie się i spiekanie węgla kamiennego.

Przekonali się, że już jednorazowa ekstrakcja węgla kamiennego tetraliną pozbawia go prawie zupełnie zdolności koksowania. Uzyskany ekstrakt rozdziela się eterem naftowym na bitumen stały w ilości 51'08 % i oleisty 38'69 %.

Przy ponownem dodawaniu całego ekstraktu do wyjalowionego węgla uzyskiwało się polepszenie jego spiekania i wzdymania, które było jednak znacznie słabsze niż przy węglu wyjściowym. Dodatek bitumu stałego dawał koks słabo wzdęty, bitumu oleistego zaś koks silnie spieczony. Odmienny skutek osiągnięty przy tem mieszanii przypisują autorzy zgodnie z *Broche'm* i *Bahr'e'm* temu faktowi, że drobno zmielony jałowy węgiel nie nasycy się w dostatecznym stopniu ponownie dodanym bitumem, który przy ogrzewaniu paruje i ulatnia się przed stopieniem całej masy. Załączono fotografie 2 seryj koksów. *J. D.*

Sposób próbowania wytrzymałości koksu hutniczego. — **W. WOLF.** — *Stahl u. Eisen*, 48, 33—36 (1928).

W pracy tej przedstawiono postępowanie, przy którym dokładnie naśladuje się warunki, jakim podlega koks załadowany w wysokich piecach. Urządzenie próbne jest tego rodzaju, że koks przeciska się tłokiem przez zwężony konicznie przekrój, poczem przesiewa się go przez odpowiednie sita. Wartości otrzymane tą drogą pozwalają na dobrą klasyfikację koksu. Wykazano dalej wpływ kokсів o różnej skłonności do ścierania się na bieg wysokich pieców. Porównanie ze znanym systemem próbowania koksu w bębnie okazuje, że nowy sposób daje cyfry bardziej charakterystyczne. W treści 8 rysunków i 5 tabel. *J. D.*

Ocena i kontrola ruchu koksowni pod względem wyzyskania ciepła przy specjalnem uwzględnieniu gwarancji i prób przy odbiorze. — **K. RUMMEL** i **H. OESTRICH.** — *Stahl u. Eisen*, 48, 73 (1928).

Zużycie ciepła w koksowni składa się: 1) z ciepła koksowania, 2) z ciepła parowania i przegrzewania wilgoci, 3) strat cieplnych w spalinach, 4) strat przez promieniowanie. Najmniejsze zużycie ciepła zależne jest od: 1) gatunku węgla kam. i 2) końcowej temperatury gazowania. Pomiar metodą *Terres'a* [*Gas- u. Wasser-*

fach, 70, 1, 30, 50, 81 (1927)] narazie niema praktycznego zastosowania. Autorzy uważają za miarodajny wysoki stopień sprawności opalania

$$\eta_F = \frac{\text{ciepło przeniesione na ładunek}}{\text{ogólna ilość ciepła włożonego}}$$

Gdy od ogólnej ilości ciepła włożonego odejmiemy straty w spalinach i przez promieniowanie, które to ilości dadzą się zmierzyć, otrzymamy ciepło przeniesione na ładunek.

Jako dalszą charakterystyczną cechą uważają stosunek m^2 powierzchni ogrzewalnej do m^3 napelnienia komory, czyli „stopień dobroci systemu pieca“. J. D.

Badania na zdolność do koksowania części składowych węgla bitumicznych z zagłębia Ruhr. — R. KATTWINKEL. — *Glückauf* 64, 79 (1928).

Autor podaje na wstępie makroskopowy opis poszczególnych części składowych: wityryt, węgiel błyszczący o silnym połysku, powierzchnia szklista, przełom muszlowaty.

klaryt, węgiel błyszczący, o gładkim przełomie.

duryt, matowy twardy węgiel, przełom gładki, matowy.

fuzyt, mineralny węgiel drzewny, czyli węgiel włóknisty (Faserkohle) łamliwy, miękki, ma budowę włóknistą.

Fuzyt można łatwo w bryle węglowej rozpoznać, ponieważ jest to jedyny składnik węgla, który posiada zdolność czernienia.

Węgiel tusty z pokładu Sonnenschein składał się z wityrytu, klarytu i fuzytu. Węgiel gazowy z pokładu Zollverein składał się głównie z fuzytu.

Części składowe węgla oddzielano mechanicznie.

Różniły się one między sobą: 1) ciężarem właściwym; i tak, c. wł. fuzytu przeszło 1.49, c. wł. każdego z trzech pozostałych około 1.29.

Wityryt i klaryt są spiekającymi się składnikami węgla, fuzyt i duryt — niespiekającymi.

Próby koksowania w tygielku wykazały, że koks z wityrytu jest duży, ma wyraźny kształt grzybka, koks z klarytu nieco niższy, obydwa mają barwę srebrnoszarą. Koks z durytu płaski, skurczony, barwą ciemniejszy od poprzednich.

Koks z fuzytu czarny i bardzo łatwo rozsypuje się w proszek.

Otrzymano następujące liczby spiekania ¹⁾ dla poszczególnych składników węgla: wityryt 439, klaryt 138, duryt 8, fuzyt 0.

Autor przytacza cały szereg liczb spiekania, otrzymanych dla różnych mieszanin. Z zestawienia tych liczb wynika, że dodatek durytu i fuzytu, w ilości nie przekraczającej 20 %, nie wpływa ujemnie na jakość otrzymywanego w tygielku koksu, ani też nie zmniejsza liczby spiekania.

Gdy badane składniki węgla sproszkowano i poddano rozfrakcjonowaniu na dwie frakcje: pierwsza, to co przechodzi przez sita od 400—6400 oczek/cm², i druga pył, to znaczy wszystko, co przeszło przez sito 6400 oczek/cm², to okazało się, że fuzyt w 86 %-ach przechodzi do drugiej frakcji, wówczas, gdy 3 inne składniki dają tylko po 36 % takiego pyłu.

U trzech składników węgla liczba spiekania jest tem większa, im większe rozdrobnienie; u fuzytu na odwrót, grube ziarna spiekają się nieco, pył fuzytowy wcale się nie spieka.

¹⁾ Liczby spiekania oznaczano metodą Meurice-Kattwinkel (*Glückauf* 62, 972 1926).

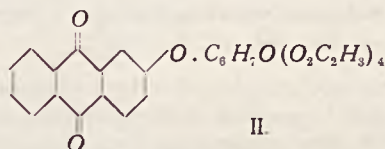
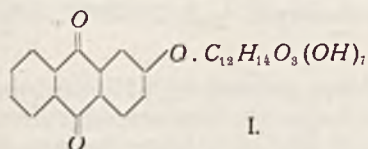
Autor dochodzi do wniosku, że dobre węgle koksujące składają się głównie z wityrytu, na którego zdolność do spiekania dodatek fuzytu w ilości do 20 %, wcale ujemnie nie wpływa.

B. R.

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

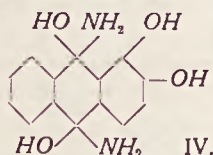
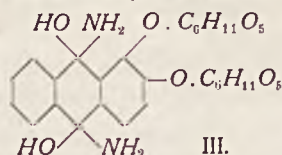
Studja nad kwasem rubieretrynowym. — E. GLASER i O. KAHLER. — *Ber.* 60, 1349 (1927).

W marzannie farbiarskiej (*Rubia tinctoria*) znajduje się glukozyd, kwas rubieretrynowy, rozkładający się przez gotowanie z rozcieńcz. kwasem solnym lub alkaliemi i pod działaniem fermentów na glukozę i alizarynę. Ponieważ kwas rubieretrynowy jest kwasem jednozasadowym, należy przyjąć, że tylko jedna grupa wodorotlenowa jest w alizarynie zastąpiona przez resztkę biozy w myśl wzoru (I). Rzeczywiście, syntetycznie otrzymana dwuglukoalizaryna $C_{14}H_6O_2(O \cdot C_6H_{11}O_6)_2^{1,2}$ okazała się różną od kwasu rubieretrynowego (p. t. dwuglukoalizaryny 213—214°, p. t. kwasu rubieretrynowego 256—260°). Kwas rubieretrynowy przedstawia maltozyd alizaryny i nie rozszczepia się zapomocą emulsyny.



Monoglukococzteroocjan alizaryny. Jako produktu wyjściowego użyto sublimowanej alizaryny Kahlbauma p. t. 289°. Aceto-bromo-glukoza otrzymana została z pięcio-acetylo-glukozy działaniem na nią kwasu octowego lodowego i *HBr*. Na alkaliczny roztwór alizaryny działano acetonowym roztworem β -aceto-bromoglukozy p.t. 88—89°, Wydzielone kryształy, żółte igły, po przekryształowaniu z alkoholu wskazywały p.t. 203° a wyniki analizy wzór: $C_{28}H_{26}O_{13}$ (II).

Pochodna acetylowa. Acetylowano bezwodnikiem kwasu octowego w obecności pirydyny kwadrans na kąpieli wodnej, za dodaniem wody i oziębieniem wydzieliły się kryształy po przekryst. z alkoholu zielonożółte igły p. s. 192—193°. Zmydlenia dokonano w zawiesinie z metanolem zapomocą amoniaku suchego. Po 24 godzinach wydzieliły się czerwone igły, po parokrotnem przekryształowaniu p. t. 193—194°. Związek ten analizowany dał 4'68⁰/₀ *N*. Wzór jego $C_{26}H_{34}O_{14}N_2$. Przy zmydłaniu wydziela się alizaryna. Wzór strukturalny powstałego produktu: (III), jest on dwuglukozydo-1.2-dwuoksy-9-10-dwuamino-antrahydrochinonem.



Otrzymanie dwugluko-alizaryny. $C_{14}H_6O_2(O \cdot C_6H_{11}O_6)_2^{1,2}$ z produktu III. dokonane zostało działaniem stęż. *HCl* na zimno i ekstrakcją eterem: żółte kryształy p. t. 213—214°.

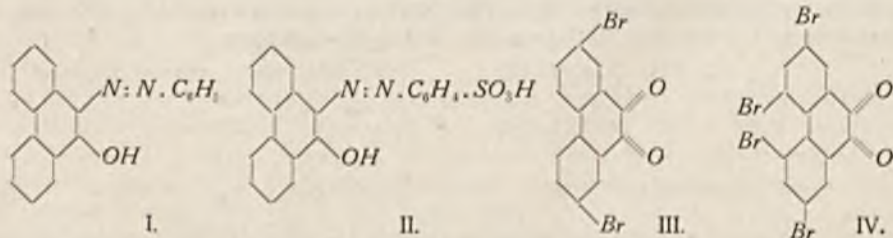
Działanie emulsyny na produkt III. Suspensją tego ciała w toluolu pod działaniem emulsyny w ciągu 3-ch dni w termostacie przy 30° w obecności

octanu sodu i kwasu octowego dała cukier i ciemnobrunatny osad krystaliczny. Roztwór, zawierający cukier, badano zapomocą polarymetru, a ciało krystaliczne, badano na ciężar drobinowy podł. Rasta dało cyfrę 274, co odpowiada wzorowi $C_{14}H_{14}O_4N_2$. Jest ono prawdopodobnie 1.2-dwuoksy-9.10-dwuaminoantrahydrochinonem (IV).

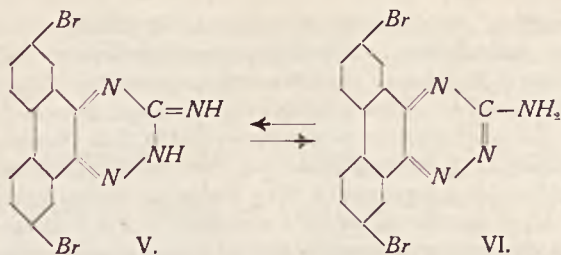
Ponieważ punkt topnienia dwu-oksy-antrachinono-dwuglukozydu nie zgadza się z p.t. kwasu rubieretrynowego, mamy tu oczywiście inny glukozyd. Kwas rubieretrynowy został przygotowany z korzenia marzanny otrzymanego od firmy Cäsar i Loretz. Korzeń wielokrotnie ekstrahowano alkoholem, roztwór alkoholowy zagęszczano i traktowano wodą w celu usunięcia ciał białkowych i żywic. Wyciąg alkoholowy strącono $Ba(OH)_2$, bar usunięto kwasem siarkowym, substancja po przekrystalizowaniu z alkoholu dała p.t. 256—260° (Schunk Ann. 66, 176 znalazł p. t. 258—260°). Syntetyczny glukozyd z alizaryny, choć z zewnętrznego wyglądu bardzo podobny, jest różny od kwasu rubieretrynowego. Zgadza się to ze spostrzeżeniami E. Fischera¹⁾, który pokazał, że maltoza, a o nią chodzi przy kwasie rubieretrynowym, nie odszczepia się przez emulsynę. — Syntezą kwasu rubieretrynowego miałyby praktyczne znaczenie, gdyż właśnie w czasach ostatnich sól srebrowa podobnego glukozydu odgrywa ważną rolę przy leczeniu gonorrhoe. T. S.

O 2.7-dwubromofenantrenchinonie i jego pochodnych. — J. SCHMIDT i H. BÜR-KERT. — Ber. 60, 1356 (1927).

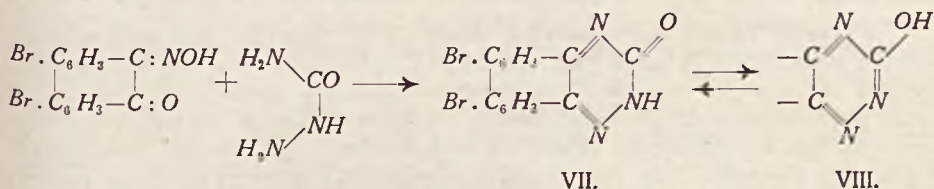
Działaniem fenylhydrAZYNY na fenantrenchinon otrzymujemy 9.10-oksy-fenantren-azobenzol (I) i sposobem analogicznym zapomocą kwasu fenylhydrazyNO-p-sulfonowego kwas 9.10-oksy-fenantreno-azobenzolo-p-sulfonowy (II). Gdy działamy bromem na połączenie I przy zwykłej temperaturze, to reakcja nie następuje. Przy ogrzewaniu otrzymujemy mieszaninę fenantrenchinonu i 2,7-dwubromofenantrenchinonu (III), które dają się trudno oddzielić. Br działa trudno na połączenie I z powodu jego nierozpuszczalności w wodzie; natomiast przy stosowaniu łatwo rozpuszczalnego połączenia II otrzymujemy już przy zwykłej temperaturze, zwłaszcza przy działaniu promieni słonecznych i przy dostatecznej ilości bromu, połączenie III z dobrą wydajnością, przyczem powstaje w niewielkiej ilości cztero-bromo-fenantrenchinon, o budowie prawdopodobnie IV. — Połączenie III reaguje z chlorowodorkiem amino-guanidyny i daje chlorowoderek 3-amino-6,11-dwubromo-fenantriazyny. Ten w zawieszinie alkoholowej z amonjakiem daje zasadę, która istnieje w dwu odmianach izomerycznych, mianowicie w stałej żółtej i niestałej czerwonej. Mamy tu prawdopodobnie zjawisko desmotropji, jak to wskazują wzory V i VI:



¹⁾ Ber. 27, 29 i 85 (1894).



Przy gotowaniu z alkoholem lub przy ogrzewaniu do 200° przechodzi niestała odmiana (V) w żółtą stałą odmianę (VI). — Przy kondensacji produktu III lub jego oksymu z chlorowodorkiem semikarbazynu należałoby przypuścić, że otrzymana oksy-triazyna istnieje w dwu odmianach VII i VIII:



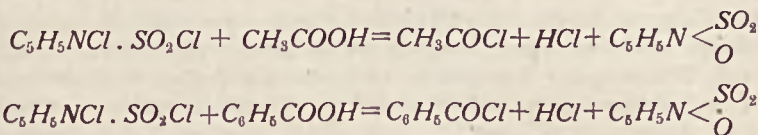
czego jednak doświadczenie nie potwierdziło.

Otrzymywanie 2,7-dwubromo-fenantrenchinionu. Ogrzewano 20 g fenantrenchionu z 19 g kwasu fenolohydrazyno-p-sulfonowego z 20 cm^3 stężon. kwasu solnego w zawieszinie wodnej (1 l) i otrzymano kwas 9,10-oksifenantreno-azobenzolo-p-sulfonowy. Po zakończeniu reakcji, co ma miejsce po 3 kwadransach, oziębiono do 50° i dodano ostrożnie przez chłodnicę 30 cm^3 bromu. Tworzy się czerwony osad; po 3—4-ch dniach nadmiar *Br* usuwa się kwasem siarkowym, a otrzymany produkt po przekryst. z benzolu wskazuje p. t. 322—323°. Wydajność 22 g. Analiza wykazuje 43.34% *Br*, co odpowiada wzorowi $C_{14}H_8O_2Br_2$.

Otrzymywanie 3-amino-6,11-dwubromo-fenantren-triazyny. Zawieszinę 3 g produktu III w 500 cm^3 alkoholu i 2 g chlorowodoru aminoguanidyny, rozpuszczonej w małej ilości wody z dodatkiem kilku kropel kwasu solnego, ogrzewamy w ciągu 7-miu godzin na kąpeli wodnej z chłodnicą zwrotną. Przy odparowaniu części plynu krystalizują żółte igły o p. t. 238°. W celu otrzymania wolnej zasady do zawiesziny chlorowodoru w alkoholu dodajemy amonjaku, dobrze wstrząsamy i sącymy. Otrzymana zasada jest koloru czerwonego i zachowuje ten kolor przy ogrzewaniu do 200°, następnie zmienia kolor na żółty i topi się przy 333°. Analiza daje 13.96% *N*, co odpowiada wzorowi $C_{15}H_8Br_2N_4$. T. S.

O działaniu chlorku siarczyny na pirydynę i o zastosowaniu otrzymanego produktu do acylowania. — PAUL BAUMGARTEN. — *Ber.* 60, 1174, (1927).

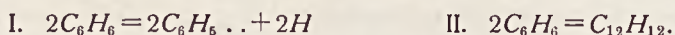
Pirydyna tworzy z chlorkiem siarczyny, najlepiej w suchym chloroformie, połączenie $C_5H_5NCl \cdot SO_2Cl$, które daje z kwasami organicznymi chlorki acylowe w myśl równań:



Reakcję tę można stosować do acylowania. Przykłady: I. Rozpuścić 3.4 g chlorku siarczyny w chloroformie, oziębić za pomocą mieszaniny lodu i soli, dodać powoli 10 g pirydyny i 3 g kwasu benzoowego, przesączyć, do przesączu dodać 2.3 g aniliny, usunąć pirydynę przez przemywanie kwasem solnym i wodą, wysuszyć z siarczanem sodu. Już przy suszeniu wydziela się benzanilid. Roztwór daje po oddestylowaniu chloroformu 2.5 g benzanilidu o p.t. po przekrystalizowaniu z alkoholu 160°—163°. — II. Do 12 g pirydyny w 20 g kwasu octowego lodowego dodaje się, oziębiając dobrze, 3.4 g chlorku siarczyny i następnie 3.3 g β -naftolu. Po 30 minutach wlewamy do wody, przyczem wypada olej, który się zestala; odsączamy zestalony olej, który rozpuszczamy w eterze, roztwór eterowy przemywamy roztworem sody i następnie wodą. Po odparowaniu eteru pozostaje 3.6 g aceto- β -naftolu o p. t. 69°. T. S.

O mechanizmie tworzenia się dwufenylu z benzenu. — G. PYL. — *Ber.* 60, 1133, (1927).

W pracach swoich o przejściowym tworzeniu się rodników przy reakcjach chemicznych wskazuje Wieland [*Ber.* 48, 1899 (1915)], że trudno jest zdecydować nawet w tak prostym wypadku, jak przy tworzeniu się dwufenylu z benzenu na drodze pyrogenicznej, czy dwufenyl tworzy się przez połączenie się dwóch rodników fenylowych lub czy pierwotnie tworzy się duhydrodwufenyl, który po odszczepieniu wodoru daje dwufenyl. Przy rozpatrywaniu równań dla możliwego przebiegu reakcji:



Widać, że reakcja w pierwszym wypadku przebiega przy powiększeniu się objętości, a w drugim przy zmniejszeniu. Reakcji II powinno sprzyjać zwiększenie ciśnienia. Znalezione, że przy temperaturze 300° w rurze zamkniętej, a więc przy silnie zwiększonym ciśnieniu, tworzy się z benzenu dwufenyl. Przy próbie pod ciśnieniem zwykłym przy takiej samej temperaturze nie znajdujemy ani śladu dwufenylu, co dowodzi, że reakcja przebiega w myśl równania II. — Ogrzewano 10 cm³ świeżo destylowanego benzenu w rurze zamkniętej w ciągu 3-ch dni do 300°. Przy ostrożnym odparowaniu nadmiaru benzenu pozostały bezbarwne kryształy, które po parokrotnym przekrystalizowaniu z alkoholu dały 4 mg dwufenylu, p.t. 70.5°. Druga próba ogrzewania benzenu w ciągu 120 godzin do 300° w rurze otwartej z chłodnicą zwrotną nie dała ani śladu dwufenylu. T. S.

10. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

Własności jedwabi sztucznych z mieszanin azotanów i octanów błonnika. — H. EVERS. — *Mell. Textilber.* 8, 873 (1927).

Moc mniejsza się ze zwiększeniem zawartości octanu błonnika w stanie suchym lub wilgotnym. Na rozciągliwość dodatek octanu błonnika wpływu nie wywiera. T. S.

Nowe barwniki dla wełny i jedwabiu. — H. HOZ. — *Mell. Textilber.* 9, 62 (1928).

Firma Geigy w Bazylei fabrykuje nowe trwałe czerwienie dla wełny i jedwabiu o przepięknym odcieniu, które znajdują się w handlu pod nazwą Polarbrillantrot B conc. i 3 B conc. Barwniki podług następującej metody: Wełna: zacząć przy 25—30° C z dodatkiem 10% soli głąberskiej i 2—4% kwasu octowego 30% go, doprowadzić do wrzenia w ciągu 3 kwadransów, gotować 3 kwadransy, zamknąć

parę, dodać 1—2⁰/₀ kwasu siarkowego i gotować jeszcze 1/2 godziny. J e d w a b : zacząć przy 30—35⁰ C z dodatkiem 2⁰/₀ kwasu octowego 30⁰/₀-go, dojść wolno do 70⁰ C i barwić przy tej temperaturze w ciągu 1/2 godziny do trzech kwadransów.
T. S.

12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

0 uodpornianiu skóry na wilgoć. — *Cuir techn.* 17. 310. (1927).

Już przyroda sama uposaża skórę zwierząt w tłuszcz, czyniąc ją w ten sposób nieprzepuszczalną dla wilgoci. W garbarstwie, skoro w toku prac t.zw. warztatu mokrego ogołaca się skórę z jej tłuszczu naturalnego musi się następnie w ciągu prac wykończeniowych tłuszcz wprowadzić z powrotem i to nietylko w celu nadania jej podatności, ale też i dla uczynienia jej w mniejszym lub większym stopniu nieprzenikliwą dla wilgoci. Wiadomą jest rzeczą, że skóra garbowana roślinnie jest z natury swej, wskutek obecności w niej garbnika roślinnego, substancją silnie hygroskopijną. Ilość wody zawarta w skórze takiej waha się, zależnie od stanu barometrycznego w granicach od 15 do 20%. Zaznaczyć też należy, że skóra garbowana dołowo jest o wiele bardziej nieprzepuszczalną dla wilgoci niż skóra garbowana roślinnie sposobami przyspieszonymi, wskutek lepszego w niej związania garbnika z substancją dermiczną.

Jeśli chodzi o specjalnie dobre uodpornienie skóry na wilgoć, istnieją różne metody postępowania. Jako czynniki stosowane do tego celu w grę wchodzić prócz tłuszczów różnego rodzaju pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego także materiały takie, jak oleje mineralne, parafina, cerezyna, żywice (kolofonium, gumilak) kauczuk w roztworze (np. w benzolu, czterochlorku węgla, terpentynie, oleju kamforowym i t. p.). Jakiegobądź sposobu się użyje, jest rzeczą praktyczną poddać skórę w pierw suszeniu w temp. 45⁰—50⁰ dla wyparcia z niej wilgoci, która utrudnia penetrację tłuszczu. W L. Tr. Y. Book w r. 1917—1918 Procter zaleca zastosowanie mieszaniny uodporniającej na wilgoć składającej się z 2 cz. żywicy, 1 cz. parafiny z dodatkiem nieco łożu. Do stopionej żywicy wprowadza się z wolna i potroszę parafinę. W masę tę wkłada się skórę i trzyma tak długo, aż na powierzchni nie przestaną wydzielać się bańki powietrza, poczem skórze daje się ociec wyciera szmatą jeszcze w stanie ciepłym i zawieszca w przestrzeni cieplej dla lepszego przeniknięcia i wchłonięcia masy woskowej. Artykuł zawiera cały szereg przepisów na mieszaniny, w których skład wchodzi materiały takie jak np. olej stokfiszowy, łój, wazelina lub łój, żywica, lub nafta, parafina, łój. Masy takie ogrzewa się przy mieszaniu poszczególnych materiałów i ich zastosowaniu. Przy przepajaniu skór temperatura kąpieli nie powinna przekraczać maksymalnej, dającej się jeszcze znieść, przy zanurzaniu ręki w płynie. Masy takie można też stosować do impregnacji gotowego obuwia, przyczem jednak musi się rozcierać je bardzo starannie, niepomijając żadnych szczelin i załamań. Skład masy według przepisu Jourdana: parafina, tłuszcz rybi (tran delfina) wazelina, benzyna. Według przepisu Kaghela skóry zanurza się najpierw w wodzie na 24 godzin, wyciska, suszy na powietrzu przez 4 dni i zanurza w kąpiel, składającą się z oleju lnianego oliwy, terpentyny, oleju rycynowego, dziegciu i wosku pszczelnego. Po 20 minut trwającej kąpieli wyciska się skóry na kalandrach owiniętych w skórę, suszy w temp. 20—30⁰. Inny przepis: Skórę podeszwową przepaja się mieszaniną oleju lnianego, boranu magnezowego, alunu, (kalcyn.), otrzymaną przez ogrzewanie w temp. 150⁰, poczem wkłada się na powietrze i kąpie w werniksie alkoholowym (w celu przeszkodzeniu wysuszeniu się oleju lnianego). Skład werniksu: gumilak, sandarak, mastyks, kam-

fora, terpentyna, alkohol. Skóry suszy się w końcu na powietrzu aż do zupełnego wyparowania rozczynnika. W innych przepisach podanych występują jako składniki obok oleju lnianego cerezyna, siarczan cynku, parafina, żywice, kolofonium, benzyna ciężka. W nowszych czasach stosuje się celuloid rozpuszczony w acetonie lub octanie etylowym jako kąpiel uodporniająca na wilgoć. Ważnym procesem, coraz bardziej stosowanym dla uodporniania skór jest kauczukowanie. Do przepajania stosuje się kauczuk w rozczyinach. W tym celu bierze się płytki kauczuku surowego (50 g na 1 kg rozczynnika) kraje na drobne kawałki, umieszcza w zlewce otwartej i pokrywa warstwą rozczynnika np. benzolu, terpentyny, czterochlorku węgla, oleju kamforowego. Skoro kauczuk wchłonie rozczynnik zgęstnieje i napęcznieje, zalewa się go nową ilością rozczynnika, aż powstanie masa lepka, jednolita. Bardzo ważną jest rzeczą nie brać odrazu zbyt wielkiej ilości rozczynnika do rozpuszczania. Skóry przed impregnowaniem ogrzewa się dla wydalenia powietrza i wilgoci i zaraz w ciepłym stanie zanurza się w rozczyne kauczuku lub obraca w kadziach bębnowych przez 24 godzin. Często też skóry odfłuszcza się przed kauczukowaniem. Dla uodpornienia obuwia na wilgoć można stosować też zamiast tranu olej rycynowy lub gorczyczny, rozpuszczając w nich kauczuk w temp. 125° z dodatkiem łożu baraniego. Co do skóry chromowej, to ze względu na jej szczególnie porowaty charakter operacja nieprzemakalniana ma ważne znaczenie i można ją raczej nazwać impregnowaniem. Do tego celu stosuje się oleje, degreas, stearynę, parafinę, woski, żywice i t. p. Do mieszaniny takiej spreparowanej na gorąco i ochłodzonej do temp. 60°—70° wprowadza się skóry dobrze osuszone w suszarni (w temp. 60°). Po półgodzinnym impregnowaniu wyjmuje się je, zdejmując nożem lub szmatą nadmiar tłuszczu i pozwala ostygnąć. Dobrze jest potem jeszcze przeprowadzić skóry przez rozczyzn 1%-wego ługu sodowego, wyżąć i zmoczyć w rozczyne 2%-wego kwasu siarkowego. Bowker wykazał, że skóry nieprzemakalnione po ukończeniu posiadają o 2% wyższą odporność niż skóry niepreparowane, że zaś skóry poddane operacjom impregnowania w ciągu fabrykacji nabierają o 20% większej odporności. Jaldé wynalazł specjalny aparat do mierzenia stopnia nieprzemakalności, stosowany przez francuskie ministerstwo wojny. Metoda laboratoryjna Thuaus-Korsac polega na zastosowaniu lejka, na który naciąga się, przylepiając szczelnie skórę badaną, poczem zanurza się lejek w wodę i poddaje działaniu próżni (45 cm) licząc czas potrzebny do wciągnięcia przez skórę 10 cm wody. Według metody Grassera waży się próbkę skóry suchej o wymiarach 5 cm i zanurza ją w 30—40 cm wody o 15° C na czas 1 godziny, poczem zawiesza się ją na 10 minut dla ocieknięcia i waży. Następnie znowu wkłada się ją do wody na 24 godzin, zawiesza dla ocieknięcia i waży ponownie. Skóry nieimpregnowane wciągają w tych warunkach 35—55% wody.

K. D.

Sposób garbowania. — J. K. TULLIS. — *P. am.* 1621612.

Skóry podgarbowuje się do połowy w ciągu 1. 1/2 godziny zapomocą słabego rozczyinu garbnikowego, następnie suszy się i ponawia garbowanie w kadzi lub bębnie z silnym rozczyinem ekstraktu (około 20° B \acute{e}) w ilości około 50% ich ciężaru. Przez wysuszenie zupełne skóry między dwoma garbowaniami otrzymuje się znacznie prędzej skórę dobrze wygarbowaną. Jako środki garbujące mogą służyć ekstrakty drzewa kasztanowego, kwebraczo, mangrowe, kory dębowej. K. D.

Sposób nieprzemakalniania skór. — G. A. DANIELSON. — *P. am.* 1609798.

Mieszaninę łożu, wosku pszczelnego, oleju kopytnego, kolofonium, oleju terpentynowego i parafinowego w postaci pasty nakłada się warstwowo na powierzchnię skóry i suszy. Skóra staje się nieprzemakalną i podatną. K. D.

Poprawianie barwy skór garbowanych roślinnie. — L. J. JORDAN. — *P. ang.* 243144.

Dla usunięcia nieprzyjemnego zabarwienia czerwonego skóry garbowanej np. zap. kwebracza, zadaje się ekstrakty garbnikowe takimi barwnikami syntetycznymi, które są odporne na działanie redukujące SO_2 lub kwaśnych siarczynów np. żółcenią chinolinową, zielenią dwusulfinową, lub ziel. Neptuna. Dodaje się nadto ciał redukujących np. $NaHSO_3$ sulfitowanego kwebracza i garbników syntetycznych, zawierających grupy sulfonowe. *K. D.*

PATENTY POLSKIE

z dziedziny technologii chemicznej 1927 r.

Towary z gliny, kamienie, wapno, cement gips, asfalt, prasy brykietowe.

Kl. 12.

- Kształtki.** Sposób wyrobu — k ze śmieci, odpadków miejskich albo ich składników. Musag, Ges. für den Bau von Müll-u. Schlacken-Verwertungsanlagen, A. G. i Adolf Grote. 1927 r. P. P. 7102. b 20
- Masa betonowa.** Sposób wyrobu — y — ej. Continentale Prodorit A. G. 1927r. P. P. 7100. b 1
- Cementy.** Sposób wyrobu — ów glinkowych. Ernest Martin. 1927 r. P. P. 7202. b 3
- Cement.** Sposób wyrobu szybko twardniejącego — u o wysokiej wytrzymałości. Supereimar S. A. (Supereiments Artificiels). 1927 r. P. P. 7242. b 5
- Mączka asfaltu.** Sposób otrzymywania — prasowango i produktów podo n. Joachim Jachzel. 1927 r. P. P. 7201. b 25
- Cementy.** Sposób wytwarzania — ów glinowych. Sté A-me des Chaua et Ciments de Lafarge et du Teil. 1927 r. P. P. 7472. b 3
- Gips.** Sposób przeróbki — u. Rhenania Verein Chemischer Fabriken A. G. 1927r. P. P. 7471. b 6
- Kamienie izolacyjne.** Sposób wyrobu szucznych — i — ych A. G. für patentierte Korkstein Fabrikation u. Korksteinbauten vorm. Kleiner u. Bockmayer. 1927 r. P. P. 7746. b 9
- Cement.** Sposób poddawania — u działaniu powietrza. Fyames Wheeler Fuller 1927 r. P. P. 7811. b 3
- Cement.** Sposób wytwarzania — u glinowego. Urbain Bellony Voisin. 1927 r. P. P. 7813. b 3
- Masy ogniotwale.** Sposób wytwarzania — ych do wyrobu naczyń i powłok. August Wolfsholz. 1927 r. P. P. 7864. b 8
- Masa porowata.** Sposób wytwarzania — ej potrzebnej do klinkieru. Emrik Ivar Lindman. 1927 r. P. P. 7812. b 18
- Kamienie.** Sposób uplastyczniania i utwardzania — i sztucznych lub naturalnych zapomocą materiałów smołowcowych. Kleinberger u. Co. A. G. 1927 r. P. P. 7814. b 19

Szkło.

Kl. 32.

- Maszyna do wyrobu przedmiotów szklanych.** S-té A-me d'Etudes et de Constructions d'Appareils Mécaniques pour la Verrerie. 1926 r. P. P. 6490. a 13
- Szkła.** Przyrząd do dawkowania — a roztopionego. The Owens Bottle Co. 1927 r. P. P. 6790. a 6
- Maszyna do wyrobu przedmiotów szklanych.** Hartford-Empire Comp. 1926 r. P. P. 6612. a 13
- Naczynia szklane.** Sposób i urządzenie do wyrobu — ych, zwłaszcza do akumulatorów. Friedr. Rosengarth. 1926 r. P. P. 6658. a 24
- Piec do ogrzewania szkła.** Rudolf Winter i Klement Donig, 1926 r. P. P. 6602. a 31
- Szkło.** Sposób wyrobu — a potasowego. I. G. Farbenindustrie A. G. 1926 r. P. P. 6603. b 1

- Szkło:** Sposób wyrobu — a z odpadków domowych i przemysłowych. Musag Ges. für den Bau von Müll- u. Schlacken-Verwertungsanlagen A. G. i Adolf Grote. 1926 r. P. P. 6684. b 1
- Maszyna** do doprowadzania szkła roztopionego do form. Hartford- Empire Co. 1927 r. P. P. 6897. a 5
- Maszyna** do wyrobu pustych przedmiotów szklanych. Naamlooze Vennootschap Internationaal Octrooibureau. 1927 r. P. P. 6898. a 14
- Oddzielanie kołnierzy.** Sposób i urządzenie do — od pustych przedmiotów szklanych. Naamlooze Vennootschap Internationaal Octrooibureau. 1927 r. P. P. 6899. a 15
- Szkło.** Urządzenie do wydzielanie porcji — a roztopionego. Hartford- Empire Company. 1927 r. P. P. 7067. a 5
- Maszyna** do wyrobu przedmiotów szklanych. The Owens Bottle Co. 1927 r. P. P. 7221. a 14
- Przedmioty szklane.** Sposób i urządzenia do cięcia i wykańczania. The Libbey Glass Manufacturing Co. 1927 r. P. P. 7265. a 33
- Tygiel** do topienia szkła. Glasfabrik, A. G. i Gerhard Stein. 1927 r. P. P. 7469. a 5
- Formy i narzędzia.** Sposób wyrobu — i do przemysłu szklarskiego. Glasfabrik, A. G. i Gerhard Stein. 1927 r. P. P. 7410. a 17
- Przecinanie.** Przyrząd do — ia wzdłuż obwodu rur, fiolek i in. wyrobów szklanych. Francisko For Bello. 1927 r. P. P. 7416. a 33
- Dawkowanie szkła.** Sposób i urządzenie. The Owens Bottle Co. 1927 r. P. P. 7705. a 5
- Głowica** obrotowa, wzgl. uchwyt do trzymania obrabianych przedmiotów, posiadających nóżkę lub szypkę, zwłaszcza kieliszków z nóżką i podstawą. The Libbey Glass Manufacturing Co. 1927 r. P. P. 7765. a 15
- Maszyna** do wyrobu przedmiotów szklanych. The Owens Bottle Co. 1927 r. P. P. 7891. a 12
- Ciągnięcie.** Sposób nieprzerywanego — ia rur lub prętów szklanych, składających się z kilku warstw stopionych w jedną całość, oraz przyrząd do wykonania tego sposobu. N. V. Philips'Gloeilampenfabriken. 1927 r. P. P. 7875. a 24
- Maszyna** do wyrobu pustych przedmiotów szklanych. Naambooze Vennootschap Internationaal Octrooibureau. 1927 r. P. P. 7944. a 14
- Maszyna** do dęcia szkła Vitrea. A. G. 1927 r. P. P. 7979. a 15

Paliwo.

Kl. 10.

- Destylacja.** Sposób — ji materiałów, zawierających połączenia węglowodorowe, zapomocą przegrzanej pary wodnej. Milon Fames Trumble. 1926 r. P. P. 6421. a 21
- Półkoks i koks.** Sposób otrzymania — u metalurgicznego z węgla niespiekającego się. S-té A-me des Petroles, Houilles et Derives. 1926 r. P. P. 6422. a 36
- Brykiety.** Sposób wyrobu — ów opalowych. Presger Briquette Company Limited. 1927 r. P. P. 6482. b 4
- Dodawanie spoiwa.** Sposób i aparat do — do materiału brykietowanego. Nicolaus Reif. 1926 r. P. P. 6429. b 7
- Destylacja lub sublimacja.** Sposób przyspieszania — ji. Jules Jean Deschamps. 1926 r. P. P. 6820. a 19
- Drzwi** samouszczelniające się do pieców koksowych. Arnold Beckers. 1927 r. P. P. 7061. a 12
- Głowice.** Uszczelnienie — e pieców koksowych. Arnold Beckers. 1927 r. P. P. 7062. a 12

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.

Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.