

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 8.

LWÓW, SIERPIEŃ 1928.

ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

T. CHRZĄSZCZ i W. MICHALSKI.

ROZPUSZCZALNE WĘGLOWODANY W MĄKACH ŻYTNICH, ORAZ OCENA GĘSTOŚCI CIASTA.

(Die löslichen Kohlenhydrate der Roggenmehle, wie auch Feststellung der Dicke des Teiges).

Rozpuszczalne węglowodany występujące w zbożu można podzielić na dwie grupy: bezpośrednio redukujące płyn Fehlinga, oraz redukujące go po inwersji. Pierwsza obejmuje glukozę i fruktozę, produkty hydrolizy sacharozy, oraz zapewne maltozę i glukozę, końcowe produkty hydrolizy skrobi. Na drugą składają się wyższe węglowodany, więc zapewne wspomniana sacharoza, dalej rafinoza, a przede wszystkim dekstryny, produkty hydrolizy skrobi. Dawniejsze badania szły po linii rozumowania, że w zbożu i mące znajduje się znaczna ilość cukru. Nowsze, a przede wszystkim ob-
szerne badania Neumanna i jego współpracowników¹⁾ wskazują, że cukier w mące jest w większości pochodzenia wtórnego, z enzymatycznego procesu, jaki zachodzi w mokrej mące. Dalej badania te stwierdzają, że ilość cukru i dekstryny zależy od jakości mąki i że im mąka jest ciemniejsza, tem jest ich więcej. Według Neumanna dekstryn w mąkach jasnych jest do 5%, zaś w ciemnych — do 15%.

¹⁾ M. P. Neumann — Brotgetreide und Brot, 2 wyd. 1923.

Badania H. Snydera i L. Voorheesa¹⁾ Neumanna²⁾ Liebiga³⁾ K. Mohsa⁴⁾ Günthera⁵⁾ i innych wskazują na znaczenie cukrów w mące, a dalej T. B. Wood⁶⁾ stwierdza, że własności mąki można w pewnych warunkach poprawić przez dodatek cukru, słołu lub ekstraktu słodowego, co W. Schneidewind⁷⁾, oraz Neumann⁸⁾ potwierdzają. Z drugiej strony zbyt wielka ilość cukru w mące prowadzi do otrzymania ciasta o lichych własnościach piekarskich.

Cukier i dekstryny znajdują się już w zbożu, przez przemiał którego, dostają się do mąki. Zwiększenie względnie zmniejszenie się tych ilości jest wynikiem procesów enzymatycznych, co wyjaśnił nam Neumann. Stwierdzenie tych faktów spowodowało potrzebę oznaczenia siły enzymatycznej, jako siły cukrującej mąki, z drugiej strony oznaczenia lepkości, wprowadzonej najpierw przez H. Lüersa i W. Ostwalda⁹⁾ a rozwiniętej przez H. Lüersa i M. Schwarz, jako wyniku także działania siły rozpuszczającej diastazy.

Jeżeli ilość cukrów i dekstryn w mące jest wynikiem działania diastazy, to wszystkie warunki pobudzające lub osłabiające działanie tegoż enzymu, winny wpływać na zawartość dekstryn. Ponieważ największy wpływ wywiera na działanie diastazy temperatura i wilgoć, przeto te czynniki muszą wpływać na ilość rozpuszczalnych węglowodanów, że tak jest istotnie wykazują następujące nasze badania:

Mąkę żytnią ciemną, nawilżono rozmaicie, by uzyskać próby o zawartości około 13%, 14%, 16% i 21% wody. Każdą próbę wstawiono do dużego słoja, szczelnie zamkniętego, któremu dano poprzednio pełne nawilżenie powietrza i trzymano szereg tygodni w temperaturze 18 — 20° C, W odstępach kilku dni pobierano próby, wyklócano wodą przez 16 minut. poczem szybko sączono na pompie, przelewano do kolby miarowej i dzielono na dwie części. W jednej oznaczano cukier bezpośrednio metodą Bertranda, w drugiej po dokonanej inwersji. Otrzymane wyniki wyrażano procentowo w stosunku do mąki. Cukier oznaczony wprost przeliczaliśmy na maltozę; zaś otrzymany po inwersji przeliczano, po odtrąceniu pierwszego, na dekstryny.

¹⁾ H. Snyder i L. A. Voorhees — U. S. Dep. of Agric. Bull 1899. st. 51.

²⁾ M. P. Neumann — l. c.

³⁾ H. I. v. Liebig — Landw. Jahrb. 38. 251. (1909).

⁴⁾ M. P. Neumann i K. Mohs — Z. ges. Getreidew. 1. 89. (1909).

⁵⁾ F. Günther — Mitt. pharm. Inst. Erlangen 1889 z. 2.

⁶⁾ T. B. Wood — Proc. Cambridge Phil. Soc. 14. 115. (1907).

⁷⁾ W. Schneidewind — Z. ges. Getreidew. 1. 33. (1909).

⁸⁾ M. P. Neumann — tamże 1. 281. (1909).

⁹⁾ H. Lüers i W. Ostwald — Kolloid-Z. 25. 26. (1909).

¹⁰⁾ H. Lüers i M. Schwarz — Z. Nahr. Genussm. 49. 75. (1925).

Wpływ nawilżenia wodą mąki żytniej ciemnej.

Wody przy rozpoczęciu badania:	12,97 ‰		14,15 ‰		15,80 ‰		21,23 ‰	
	maltozy dekstryn		maltozy dekstryn		maltozy dekstryn		maltozy dekstryn	
Data badania:	‰		‰		‰		‰	
25/I.	2,57	9,46	2,52	9,45	2,54	9,13	2,58	9,40
5/II.	2,60	8,92	2,58	8,95	2,62	8,62	2,73	8,48
11/II.	2,73	8,99	2,75	8,77	2,78	8,20	3,31	8,10
24/II.	2,62	8,90	2,64	8,81	3,12	8,06	3,58	7,94
4/III.	2,87	8,78	2,90	8,45	3,24	7,83	3,85	7,18
11/III.	2,80	8,80	3,10	8,42	3,75	7,52	4,08	6,12
15/III.	2,83	8,69	3,20	8,30	3,92	—	4,14	5,92
21/III.	2,90	8,74	3,27	8,40	4,11	7,07	4,73	5,18
25/VI.	2,80	8,60	3,28	8,38	4,25	6,87	5,28	4,90
Średnio:	2,75 ‰	8,87 ‰	2,91 ‰	8,66 ‰	3,37 ‰	7,91	3,81 ‰	7,02 ‰
Woda po zakoń- czeniu doświad- czenia:	13,25 ‰		14,08 ‰		15,75 ‰		20,50 ‰	

Wpływ ciepłoty na mąki żytnie nie zupełnie suche.

Mąkę o zawartości 15,45 ‰ trzymano w dwóch temperaturach. Jedną próbę w temperaturze 10 ° C, drugą w 25 ° C, postępując zresztą, jak poprzednio:

Data badania:	Mąkę trzymano w temperaturze			
	10 ° C.		25 ° C.	
	maltozy	dekstryn	maltozy	dekstryn
11/II.	2,62 ‰	9,09 ‰	2,70 ‰	9,20 ‰
25/II.	2,74 „	9,02 „	3,20 „	8,10 „
5/III.	2,80 „	8,89 „	3,50 „	7,50 „
29/III.	2,85 „	8,88 „	4,10 „	6,90 „
27/IV.	3,15 „	8,60 „	4,90 „	6,80 „

Z powyższego widzimy, że istotnie składniki mąki ulegają przesunięciom i że zależnie od warunków przechowania zmiany dotyczące się rozpuszczalnych węglowodanów mogą być bardzo znaczne.

Od mąki wymagamy, by wykazała dobre własności piekarskie. Nie każda bowiem mąka okazuje się równie dobrą, przyczem mąki świeże przedstawiają się na ogół niekorzystnie. Przez odleżenie się poprawiają się ich własności piekarskie. W praktyce utarło się jednak mniemanie, że dłuższego odleżenia się wymagają mąki pszenne. Neumann wykazał swymi badaniami, że pogląd ten jest niesłuszny, gdyż do bezpośredniego wypieku można brać tylko mąki żytnie ciemne, natomiast mąki żytnie jasne wymagają także odleżenia się, tylko znacznie krótszego niż mąki pszenne. Na czem polega to

odleżenie się i poprawa własności piekarskich mąki, nie jest rzeczą należycie wyjaśnioną. Wiemy tylko, że podczas tego odleżenia się następują pewne przemiany w grupie ciał azotowych i złożonych węglowodanów. Ilość rozpuszczalnych związków zmniejsza się, jednak zbytne zmniejszenie jest również niekorzystne. Z badań przytoczonych wynika, że zmiany dotyczące się węglowodanów odnoszą się głównie do ilości cukrów i dekstryn mąki. Tę więc stronę zachowania się mąki żytniej chcielibyśmy niniejszą pracą wyświetlić.

Jako materiału do badań użyliśmy mąk żytnich, pobranych z towaru przetępnego, względnie na nasze życzenie otrzymanych w młynie Braci Michałskich w Zduńskiej-Woli pod Łodzią.

W badanych mąkach oznaczaliśmy:

- 1) Wodę, przez wysuszenie przy 105°C przez 3 godziny.
- 2) Popiół, przez spalenie prób mąki w piecyku szamotowym.
- 3) Maltozę, w wyciągu wodnym, jak wyżej otrzymanym, jako cukry bezpośrednio redukujące, a przeliczone na maltozę.
- 4) Dekstryny, również w wyciągu wodnym otrzymane jako cukry po inwersji, a przeliczone na dekstryny.
- 5) Koncentrację jonów wodorowych w wyciągu wodnym indykatorami, kontrolowanymi elektrometrycznie.

6) Siłę diastatyczną, jako wartość względną, porównawczą. 2 g mąki + 50 cm^3 wody + regulatory do $P_H = 5$ i uzupełnieniu wodą do 100 cm^3 wstawiano na 1 godzinę do termostatu o 55°C . Następnie 8 kroplami stężonego ługu zabijano diastazę, a po rozcieńczeniu oznaczano cukier metodą Bertranda, od którego odliczano ilość oznaczoną wyżej jako maltozę.

7) Lepkość wyznaczaliśmy wiskozymetrem Englera. W tym celu brano 3 g skrobi ziemniaczanej o znanej lepkości, dodawano 0,5 g badanej mąki oraz 200 cm^3 wody destylowanej. Po rozmieszaniu wstawiano do łaźni wodnej gotującej i grzano do 85°C , a następnie gotowano na siatce przez 5 minut. Po ostudzeniu do 20°C , dolewano wody do wagi 250 g i oznaczano czas wypływu 200 g w ten sposób otrzymanego kleiku. Zwykle trzecie oznaczenie, jako dające stałe wyniki podawano w obliczeniu.

8) Wydatek ciasta, zdolność wyrastania ciasta i wydatek chleba. Wartość mąki ocenia się oprócz podanych podstaw chemicznych, na podstawie prób piekarskich, a mianowicie: 1) zdolności i sily łączenia się z wodą, oznaczonej jako wydatek ciasta. 2) zdolności wyrastania ciasta i 3) wielkości przypieku wyrażonej wydatkiem chleba. Powyższe trzy oznaczenia przedstawiają dość znaczne trudności liczbowe, gdyż we wszystkich przepisach omawiających wyrobienie ciasta, brak jest danych ścisłych jaka ma być gęstość. Kreusler¹⁾ używa stałych ilości wody, mąki i innych dodatków. Rupp²⁾ bierze stałą

1) U. Kreusler — Zentr. Agrikulturchem. 16. 733. 1887.

2) Nahrung. u. Genussmittel. Heidelberga 1894 str. 181.

miarę wody, lecz różne ilości mąki w takiej ilości, by ciasto nie lepiło się w rękach. Wprowadza więc czynnik indywidualny. Czynnik ten zmechanizowany, przez wprowadzenie aparatu z elektrycznym popędem do wyrabiania ciasta, sprawy także nie rozwiązuje. Neumann i Salecker¹⁾ wprowadzają natomiast ciasto normalne.

By uniknąć ocen indywidualnych, po szeregu prób opracowaliśmy podstawy dla otrzymania ciasta jednolitej gęstości. W tym celu braliśmy 10 cm³ względnie 100 cm³ wody destylowanej i obok 3 ‰ soli i 5 ‰ drożdży dodawaliśmy tyle mąki, że po wyrobieniu otrzymywano ciasto, którego zwieźłość równała się oporowi przy zagłębianiu do 1 cm cylinderka wagi 90 g, a powierzchni 1 cm. Jeżeli cylinderk wnikał głębiej w ciasto, to było dowodem, że dano mąki za mało, gdy wnikał płycej, było dowodem, że ciasto było za gęste. Cylinderk był przymocowany na ramieniu wagi, tak, że nie tylko mogliśmy oznaczyć, czy gęstość ciasta była utrafiona, lecz przez odpowiednie obciążenie talerza wagi można było stwierdzić z jakim oporem wciska się ciężarek w ciasto. Na podstawie zebranego doświadczenia i otrzymanych wagowych wyników, można przyrządzać ciasta o gęstości nie przekraczającej 1 g obciążenia, a normalnie nawet 0,5 g, co umożliwiło nam także należyte porównanie różnych mąk. Wydatek ciasta obliczany na podstawie wzoru Rupp'a, równa się sile łączącej wodę w mące + 100.

Wyrastanie ciasta oznaczaliśmy w ten sposób, że wyrobione na podstawie powyższych danych ciasta wkładano do rurki 22 mm szerokiej 260 mm wysokiej i trzymano przez 2 godziny w temperaturze 30°C. Otrzymany wynik przeliczano na 100 g mąki.

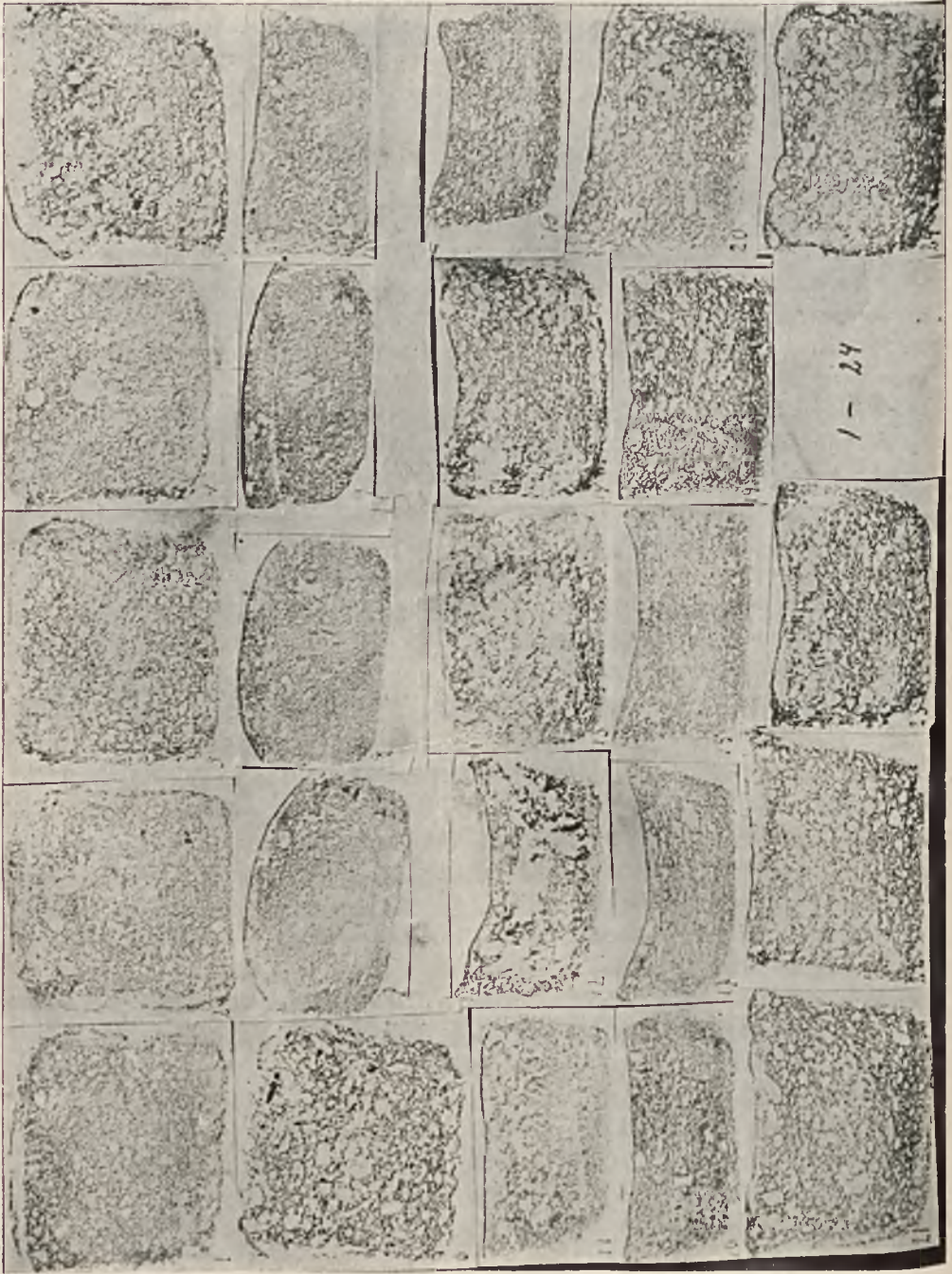
Wpływ gęstości ciasta, oznaczonej drogą wagową, przedstawiają nam następujące liczby:

Mąka żytnia jasna 50 ‰.

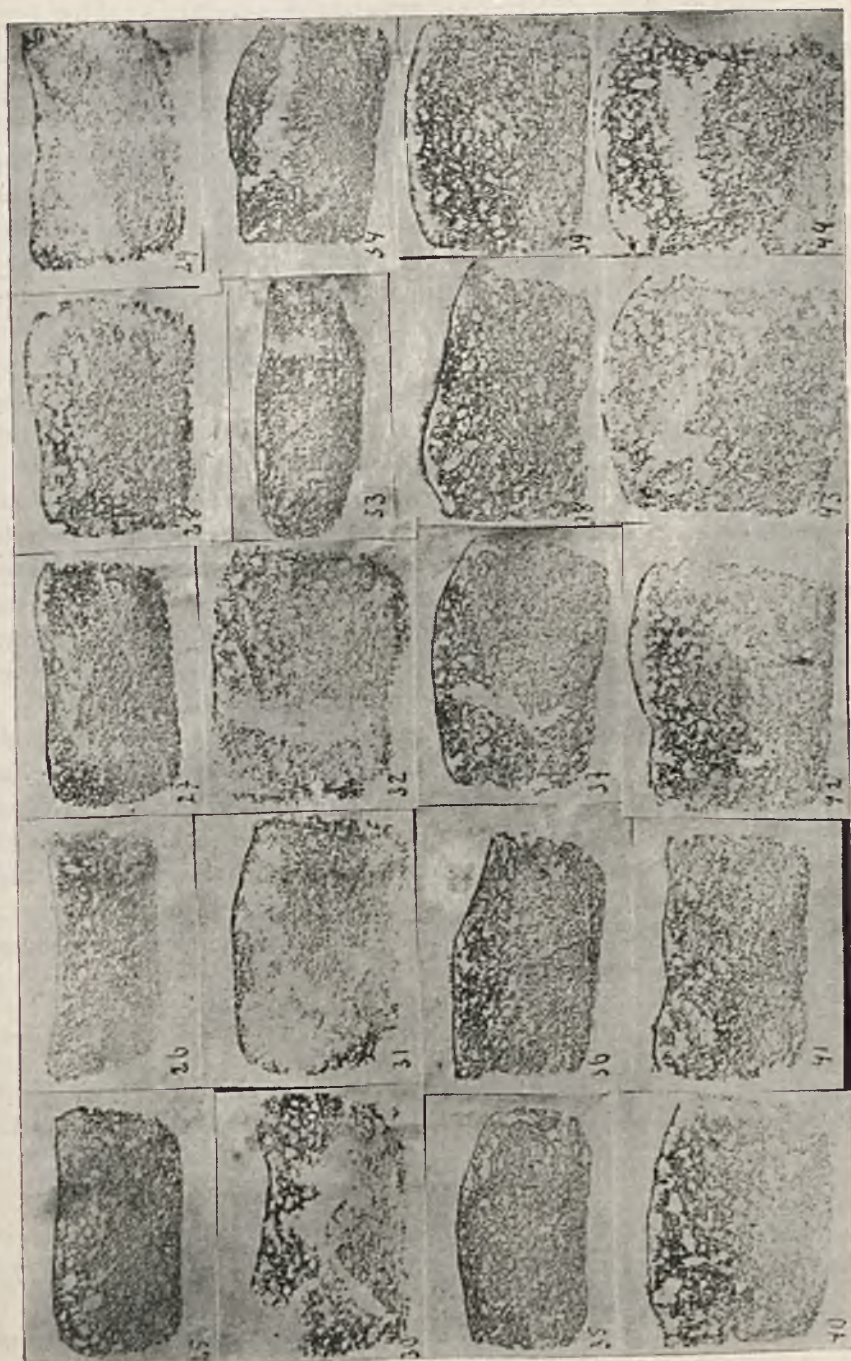
Gęstość ciasta w g na cm ³ :	50	60	80	90	100	120	150
Sila łącząca wodę w mące:	56,5	53,5	51,6	50,7	50,0	47,7	45,5
Wyrośnięcie:	332,7	304,9	280,1	279,0	271,7	275,1	252,2
Przypiek. 100 g mąki daje g chleba:	120,6	121,9	122,0	123,5	124,0	120,3	120,3
Waga chleba:	66,5	68,4	71,0	72,0	74,4	75,8	79,5
Fotografie nr.: ²⁾	6	5	4	3	2	1	

¹⁾ M. P. Neumann i P. Salecker — Z. Nahr. Genussm. 16. 285. (1908).

²⁾ p. rys. 1 i 2.



Rys. 1



Rys. 2.

Mąka ciemna nr. 2.

Gęstość ciasta w gr. na cm^3 :	70	90	130	150	200	250
Siła łącząca wodę w mące:	91,0	83,4	77,0	75,5	66,7	62,6
Wyrośnięcie: w cm^3 na 100 g mąki:	373,1	335,7	292,4	271,5	263,5	232,8
Przypiek, 100 g mąki daje g chleba:	151,8	149,2	143,3	139,3	138,0	133,4
Waga chleba:	50,1	53,7	55,9	58,5	62,1	64,0
Fotografje nr.:	12	11	10	9	8	7

Wyrabianie ciasta z mąk ciemniejszych jest znacznie trudniejsze; łatwo lepnie w palcach i dlatego zwykle w laboratorjach i w praktyce wyrabiają ciasto twardszej. Twardsze wyrobienie wpływa na wyrośnięcie i przypiek. Wahania w wyrobieniu ciasta dają też wielkie błędy w ocenie własności mąki, jakto wyraźnie z powyższych liczb i fotografij wynika. Również z powyższego wynika, dlaczego gęstość odpowiadającą obciążeniu 90 g na 1 cm^3 uznaliśmy jako najlepszą dla porównania wszelkich mąk.

Wydatek chleba uzyskiwaliśmy, przyrządzając na powyższych podstawach ciasto, z którego wypiekano próbne chleby w piecyku laboratoryjnym. Ponieważ do prób braliśmy zawsze jednakową ilość wody, a siła łączenia nie jest jednakową, przeto otrzymywaliśmy zależnie od mąki różnej wielkości chleby. Wielkość bochenków wywiera duży wpływ na wydatek pieczywa. Zjawisko dobrze znane, lecz w naszym wypadku, prób laboratoryjnych i stosunkowo bardzo małych chlebów, zasługuje na szczególniejsze uwzględnienie, jak wynika z następujących liczb:

Mąka żytnia jasna 50 %.

Waga chleba g	16,9	39,1	62,0	85,5
Przypiek	101,8	117,7	124,5	130,7

Mąka ciemna nr. 2.

Waga chleba g	16,3	35,5	60,0	76,0
Wydatek chleba:	115,8	123,1	132,9	143,0

Podane wyniki wskazują, że przy obliczeniu przypieku na % mąki trzeba w naszych próbach wprowadzić poprawkę, wynikającą z wielkości próbnych chlebów.

Wpływ odleżenia się mąki żytniej i sposobu mielenia zboża.

Celem stwierdzenia wpływu odleżenia się, użyliśmy mąki, pochodzącej z przemiału żyta dnia 14/7, względnie 17/8 1926 roku z jednej strony, z drugiej — teje mąki przechowanej przez rok w ciepocie pokojowej, a analizowanej 17/7 1927 roku. Ostatnią mąkę pobrano w liczniejszych, próbach, otrzymanych przy normalnem mieleniu żyta. Dwie pierwsze otrzymano przy dwóch różnych sposobach mielenia, a mianowicie: a) przy mocniejszym początkowym wyciągu, zatem przeważną ilość mąki ciągniono z pierwszych śrutów, oraz b) przy mocniejszym końcowym wyciągu, zatem przy równomierniejszym ciągnięciu mąki z wszystkich śrutów. W obu wypadkach nastawiano walce w ten sposób, aby otrzymać możliwie jednakowy wyciąg, oraz doprowadzić mąki do jednakowej barwy. W czasie pobierania prób, wahań w obciążeniu maszyny parowej nie było. Chodziło nam o stwierdzenie, czy sposób mielenia wpłynie na zawartość węglowodanów, i w jakim stopniu, oraz zależnie od tego jakie własności piekarskie wykażą w tych warunkach otrzymane mąki?

Mąki żytnie świeże, z mocniejszym początkowym wyciągiem.

	z 1	z 1	z 2	z 3	z 4	z 5	z 6	z 7
	śrutu	kaszki	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu
wody %	14,49	13,91	13,95	13,75	13,62	13,42	13,26	13,15
maltozy %	1,13	1,74	1,95	2,26	2,56	3,49	3,49	4,21
dekstryn %	1,24	1,61	1,51	2,07	3,50	3,67	4,37	5,17
popioł %	0,404	0,538	0,645	0,881	1,036	1,317	1,683	1,894
$P_H =$	6,0	6,0	6,1	6,1	6,1	6,0	6,1	6,2
Siła								
diastatyczna								
cukrująca:	25,6	24,1	25,4	25,2	25,3	24,9	23,4	19,8
jako lepkość								
skrobi:	260 sek.	270 sek.	240 sek.	237 sek.	225 sek.	220 sek.	200 sek.	187 sek.
łącząca wodę								
w mące								
na 100 g.:	51,0	51,6	55,5	57,5	60,6	66,6	71,4	77,0
ciasta wyro-								
śnięcie w cm^3								
na 100 g								
mąki	241,4	244,9	259,7	266,5	271,8	253,3	271,5	277,7
Przypiek.								
100 g mąki								
daje chleba:	115,4	116,9	118,5	118,8	123,2	131,1	135,7	135,9
Waga								
chleba g.:	70	68	64	61,5	61	59	57	53
Fotografia nr.	32	31	30	29	28	27	26	25

Mąka żytnia świeża z mocniejszym końcowym wyciągiem:

	z 1	z 1	z 2	z 3	z 4	z 5	z 6	z 7
	śrutu	kaszki	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu
wody %	14,52	14,36	14,49	14,41	14,34	14,27	14,19	13,33
maltozy ‰	1,15	1,77	1,87	2,97	3,28	3,90	4,31	4,31
dekstryn ‰	1,49	1,69	2,29	3,20	3,17	3,89	3,98	5,51
popiół %	0,278	0,375	0,412	0,566	0,798	1,179	1,865	2,498
$P_H =$	6,0	6,0	6,0	6,0	6,1	6,1	6,1	6,2
Siła diastatyczna cukrująca:	24,7	24,9	25,1	25,6	25,9	24,5	23,6	22,8
Siła diastatyczna jako lepkość skrobi:	229 sek.	263 sek.	240 sek.	230 sek.	223 sek.	221 sek.	196 sek.	193 sek.
siła łącząca wodę w mące na 100 g.:	52,7	62,6	53,8	56,8	62,6	73,6	75,7	80,4
ciasta wyrośnięcie w cm^3 na 100 g mąki:	278,0	292,2	286,0	293,6	299,3	301,0	305,9	310,0
Przypiek. 100 g mąki daje chleba g:	123,1	125,4	122,2	125,0	128,6	131,4	132,8	133,3
Waga chleba g:	70,2	64,0	68,2	66,0	61,7	54,5	52,6	52,0
Fotografie nr.	24	23	22	21	20	19	18	17

Z porównania wynika, że mąki otrzymane z mocniejszego końcowego wyciągu, zatem z systemu normalnie pracujących młynów wykazują lepsze własności piekarskie.

Mąka żytnia po rocznym magazynowaniu.

	z 1	z 1	z 2	z 2	z 2	z 3	z 4	z 4	z 5	z 6	z 7	z 7
	śrutu	kasz.	kasz.	kasz.	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu	śrutu
	s			i			t			o		
	górne	doln.	górne	doln.	doln.	górne	górne	doln.	doln.	górne	górne	doln.
	ś r e d n i o :											
wody %	12,81											
maltozy ‰	2,18	2,55	1,61	2,18	2,86	3,34	3,36	3,47	3,28	3,22	2,73	2,67
dekstryn %	4,05	6,02	6,65	6,90	3,95	4,19	4,85	4,72	7,86	7,34	7,85	8,28
popiół ‰	0,52	0,45	0,71	0,64	0,75	0,83	0,89	1,06	1,35	1,52	1,84	2,02
Siła diastatyczna:	25,4	26,2	25,4	27,5	26,7	26,3	26,2	25,2	25,9	24,4	24,9	25,1
Siła łącz. wodę:	51,8	55,3	59,5	59,4	59,8	61,7	66,7	71,5	74,2	80,0	91,0	99,6
Ciasta wyrośnięcie:	273,6	277,4	269,9	280,4	281,2	282,2	283,6	296,4	307,8	334,0	345,5	346,6
Przypiek chleba:	119,8	118,1	122,2	123,9	124,6	130,6	132,4	134,0	136,0	137,1	139,4	140,9
Waga chleba:	69,5	65,0	62,7	61,7	60,3	59,0	56,5	56,3	53,0	51,0	46,0	43,0
Fotog. nr.	44	43	42	41	40	39	38	37	36	35	34	33

Rozpatrując otrzymane wyniki dla mąki świeżej i magazynowanej przez rok widzimy następujące szczegóły:

a) Woda opada, lecz przy dobrem magazynowaniu, to zmniejszenie nie jest znaczne i waha się normalnie około 12 — 13 % wody. Dalej widzimy, że im dalej posunięty przemiał, tem zawartość wody jest stosunkowo mniejsza. Ten spadek wody tłumaczy się temperaturą, jaka ma miejsce przy młeciu zboża. Przy bardzo dobrej robocie temperatura młewa wychodzącego z pod kamieni, względnie walców nie powinna przekraczać 36 — 40° C¹⁾. W praktyce bywa jednakże inaczej, temperatura jest zwykle wyższa i to zwłaszcza młew dalszych. Ten wpływ wyższej temperatury widzimy z jednej strony w mniejszej zawartości wody młew dalszych, jak z drugiej w spadku siły diastatycznej i to tak siły cukrującej, jak i rozpuszczającej (lepkości).

b) Siła diastatyczna dość silnie waha się zależnie od młewa z wyraźną tendencją spadku w mąkach końcowych. Spostrzeżenie to nie jest zgodne z rozmieszczeniem diastazy w zbożu. Główne siedlisko diastazy jest w części przylupowej, oraz w pobliżu zarodka, zatem najjaśniejsze mąki powinny mieć najmniej, zaś ciemne najwięcej diastazy. W naszym wypadku tak nie jest, co możemy tłumaczyć uszkodzeniem diastazy, wywołanem temperaturą poszczególnego młewa. Największą siłę diastatyczną stwierdzamy w młewach środkowych.

c) Maltozy i dekstryn mamy różne ilości, przyczem dekstryny wykazują stały wzrost, im mąka jest ciemniejsza. Dalej stwierdzamy wyraźnie przesunięcie się tych składników w mąkach świeżych w stosunku do odleżałych. Te ostatnie okazują 2 a nawet 3 razy więcej dekstryn niż cukru bezpośrednio redukującego, natomiast mąki świeże mają dekstryn mniej.

d) Najwyraźniej występuje wpływ odleżenia się w ilości ciasta, jego wyrastaniu i przypieku. Wpływ odleżenia się okazuje się wogóle korzystny, co stwierdzałoby, że jest on równie korzystny i dla ciemnych mąk żytnich. Stosunek maltozy do dekstryn byłby zatem cechą charakterystyczną dla własności piekarskich mąki.

e) Popiół charakteryzuje nam dość dobrze mielenie. Wyższa zawartość popiołu pierwszych produktów wskazuje, że ciągnięto tego gatunku więcej. Przy mocniejszym końcowym wyciągu znajdujemy znacznie więcej popiołu w ostatnich mąkach, co znaczy, że przy tym sposobie mielenia tych gatunków ciągniono więcej. Porównanie obu systemów mielenia okazuje, że ostatni (praca równiej rozłożona na walcach) daje lepszy produkt. Różnica między pierwszą a ostatnią mąką tak w sile rośnięcia, jak i w przypieku jest w tym wypadku mniejsza, bo na 10 g mąki wynosi w wyrośnięciu 32 cm, a w wydatku chleba 10,2 g, zaś przy mąkach z początkowym mocniejszym wyciągiem wynosi różnica wyrośnięcia 36 cm, a wydatek chleba 20,5 g.

¹⁾ S. Małyszczeki, Młynoznawstwo 1927. str. 179.

Korzystając z dobrze od 4 lat przechowanych mąk żytnich, przeprowadziliśmy analogiczne, jak wyżej badania, które wykazały co następuje:

Mąki żytnie jasne 50 % z różnych lat.

Pochodzenie z roku	1924	1925	1 9 2 6.		1 9 2 7.	
Data badania:	10.7.27	20.7.27	23.7.27	7.12.27	7.17.27	14.11.27 26.2.28
wody %	12,55	12,45	12,58	12,48	13,87	13,39 12,68
maltozy %	2,44	2,31	2,42	3,09	1,36	2,45 3,36
dekstryn %	6,49	5,91	6,15	6,43	2,73	4,83 6,06
$P_H =$	5,8	5,8	5,9	5,9	6,1	6,0 6,0
Siła diastatyczna cukrująca:	17,3	17,7	23,9	20,7	25,9	25,2 24,2
Siła łącząca wodę w mące na 100 g.:	61,7	63,7	65,4	62,5	53,8	58,8 60,2
Ciasta wyrośnięcie w cm^3 na 100 g mąki:	266,8	290,5	304,0	295,0	282,0	301,7 297,6
Przypiek. 100 g mąki daje chleba:	115,0	119,0	118,8	120,0	117,1	117,7 120,8
Waga chleba:	34,5	36,5	36,0	38,0	38,0	41,0 38,1

Badania powyższe potwierdzają podane spostrzeżenia, że z odleżeniem się podnosi się zawartość dekstryn w wyższym stopniu, niż cukrów wprost redukujących płyn Fehlinga, oraz, że w mąkach odleżonych ten stosunek wyraża się ilościami 2 względnie 3 : 1. Dalej, że odleżenie się podnosi własności piekarskie mąki, lecz najkorzystniejszy wpływ okazuje się po upływie $\frac{1}{2}$ —1 roku, poczem własności korzystne powoli cofają się, który to wpływ ujemny widzimy przy mące pochodzącej z r. 1924. Wreszcie, że siła diastatyczna stopniowo słabnie.

Ponieważ mąki końcowego przemiału dają większy wydatek chleba, przeto ciekawem było, czy zmieszanie pierwszych mąk z ostatnimi, celem otrzymania typu tz. 50-ki, wpłynie także na zwiększenie przypieku. Również wymagało wyjaśnienia, czy mąki tego samego typu, lecz pochodzące z silniejszego początkowego w stosunku do mąki z silniejszego końcowego wymiału wykażą lepsze czy gorsze własności piekarskie? Dla porównania użyliśmy mąki ciemnej nr. 2, i mąki jasnej 50 %, oraz mieszaniny 1-go śrutu, kaszki i 2-go śrutu z 7-mym śrutem, aż do barwy odpowiadającej 50 %. Wynik przedstawia się następująco:

Porównanie mąk żytnich z różnego przemiału.

	Nr. 2 z moc. pocz. wyciąg.	Nr. 2 z moc. ko. wyciąg.	50 % moc. końcow. wyciąg.	50 % filtr. nieczyn.	50 % moc. pocz. wyciąg.	1 śr. + 7 ś. 300 + 38.	Kasz. + 7 ś. 300 + 21.	2 śr. + 7 śr. 300 + 26.
Wody %	13,36	13,57	14,37	14,26	13,87	14,33	13,90	13,91
maltozy %	3,08	3,90	1,77	1,36	1,32	1,26	1,66	2,08
deksryn %	4,84	5,72	2,87	2,21	2,73	2,48	2,27	1,97
popiół %	1,905	1,848	0,511	0,549	0,549	0,489	0,651	0,693
$P_H =$	6,1	6,1	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Siła diastatyczna cukrująca:	23,3	24,0	25,5	24,7	25,2	25,2	22,7	24,2
Siła łącząca wodę w mące:	77,0	77,0	58,8	56,8	60,0	56,8	56,2	58,8
Ciasta wyrośnięcie w cm^3 na 100 g mąki:	274,8	315,7	281,7	293,6	297,6	261,5	301,0	268,3
Przy piek. 100 g mąki daje chleba:	138,0	137,2	125,7	123,1	126,5	118,8	127,4	125,7
Waga chleba:	54,0	53,5	64,2	65,0	63,0	66,3	68,0	63,0
Białość chleba:	niema.	różnic.	niema.	bielszy miernik			ciemniejsze odcień. masyty.	

Sposób prowadzenia wymiału nie daje nam tutaj wyraźnej odpowiedzi. Różnice są stosunkowo tak niewielkie, że trudno podać pewną definicję. Co się zaś tyczy mieszania jasnych z ciemnymi mąkami, to z wyjątkiem 1-go śrutu, który nie podwyższył wydatnio przypieku, inne mieszaniny okazały się w zachowaniu takimi jak mąka 50%. Jedyną stroną ujemną przy mieszaninach był trochę ciemniejszy chleb.

Wnioski.

Badania nasze nad mąką żytnią prowadzą nas do następujących wniosków:

1) Mąki świeże normalne charakteryzują się stosunkiem cukrów prostych (wprost redukujących płyn Fehlinga) do cukrów złożonych (redukujących po inwersji) w przybliżeniu jak 1:1. Przez dobre magazynowanie następuje przesunięcie się tego stosunku na korzyść dekstryn i wynosi 1:2 a nawet 1:3. Złe, wilgotne magazynowanie powoduje zwiększenie cukru a spadek dekstryn.

2) Wartość piekarską mąk, ocenialiśmy przy równym wyrobieniu ciasta o stałej gęstości, którą ustalaliśmy zapomocą cylinderka, ciężaru 90 g a powierzchni 1 cm^2 , zawieszono na ramieniu wagi, a zanurzającego się w cieście na 1 cm. Przy takim ustaleniu gęstości wyrobionego ciasta, mąki ciemne dawały lepsze wyrośnięcie i wydatek chleba niż jasne.

3) Wpływ przechowania na mąki ciemne okazał się naogół nawet lepszy, niż przy mąkach jasnych. Ten wpływ dodatni mniejwięcej po upływie $1-1\frac{1}{2}$

rocznego magazynowania ustępuje. Wyraźny wpływ ujemny stwierdzamy po 3 latach magazynowania.

4) Forsowanie odbioru mąki jasnej z pierwszych walców (stołów) wpływa niekorzystnie na własności piekarskie mąk.

Zakład Technologji rolniczej Uniwersytetu Poznańskiego.

Zusammenfassung.

Unsere Untersuchungen über Roggenmehle führen uns zu folgenden Resultaten:

1) Frisch erhaltene normale Mehle charakterisieren sich dadurch dass der Gehalt der einfachen Zucker (welche die Fehlingsche Lösung direkt reduzieren) zu dem der zusammengesetzten, (welche erst nach Inversion reduzieren), ungefähr im Verhältniss 1 : 1 steht. Durch gute Mehlmagazinierung verschiebt sich dieses Verhältniss zugunsten der Dextrine und beträgt nachher 1 : 2 und sogar 1 : 3. Schlechte, feuchte Mehlmagazinierung bewirkt eine Steigerung des Zuckergehaltes und Verminderung der Dextrinmenge.

2) Die Backfähigkeit der Mehle schätzten wir bei stets gleicher Teigbearbeitung bis zu einer immer gleichen Teigdicke, welche wir wiederum mit Hilfe eines Cylinders im Gewicht von 90 g und Fläche von 1 cm², der am Arm einer Wage aufgehängt wurde und 1 cm tief in den Teig hineindrängte, feststellten. Bei dieser Feststellung der Diche des Teiges zeigten dunkle Mehle eine bessere Teig- und Brotausbeute als helle.

3) Der Einfluss der Lagerung dunkler Mehle zeigte sich im allgemeinen sogar günstiger als bei hellen Mehlen. Dieser günstige Einfluss der Lagerung geht nach 1 bis 1½ Jahren zurück. Nach drei Jahren sehen wir einen deutlichen ungünstigen Einfluss der Lagerung auf die Backfähigkeit.

4) Ein Mahlsystem, das ein forcieren der ersten Walzenstühle herbeiführt, um von diesen eine grössere Ausbeute der ersten hellen Mehle zu bekommen, beeinflusst die Backfähigkeit der einzelnen Mehlprodukte ungünstig.

Institut für landwirtschaftliche Technologie der Universität Poznań.

M. GROCHOWSKI.

SPOSÓB RÓWNOMIERNEGO I CIĄGŁEGO DOPROWADZANIA CIECZY I GAZÓW W ZASTOSOWANIU PÓLFABRYCZNEM.

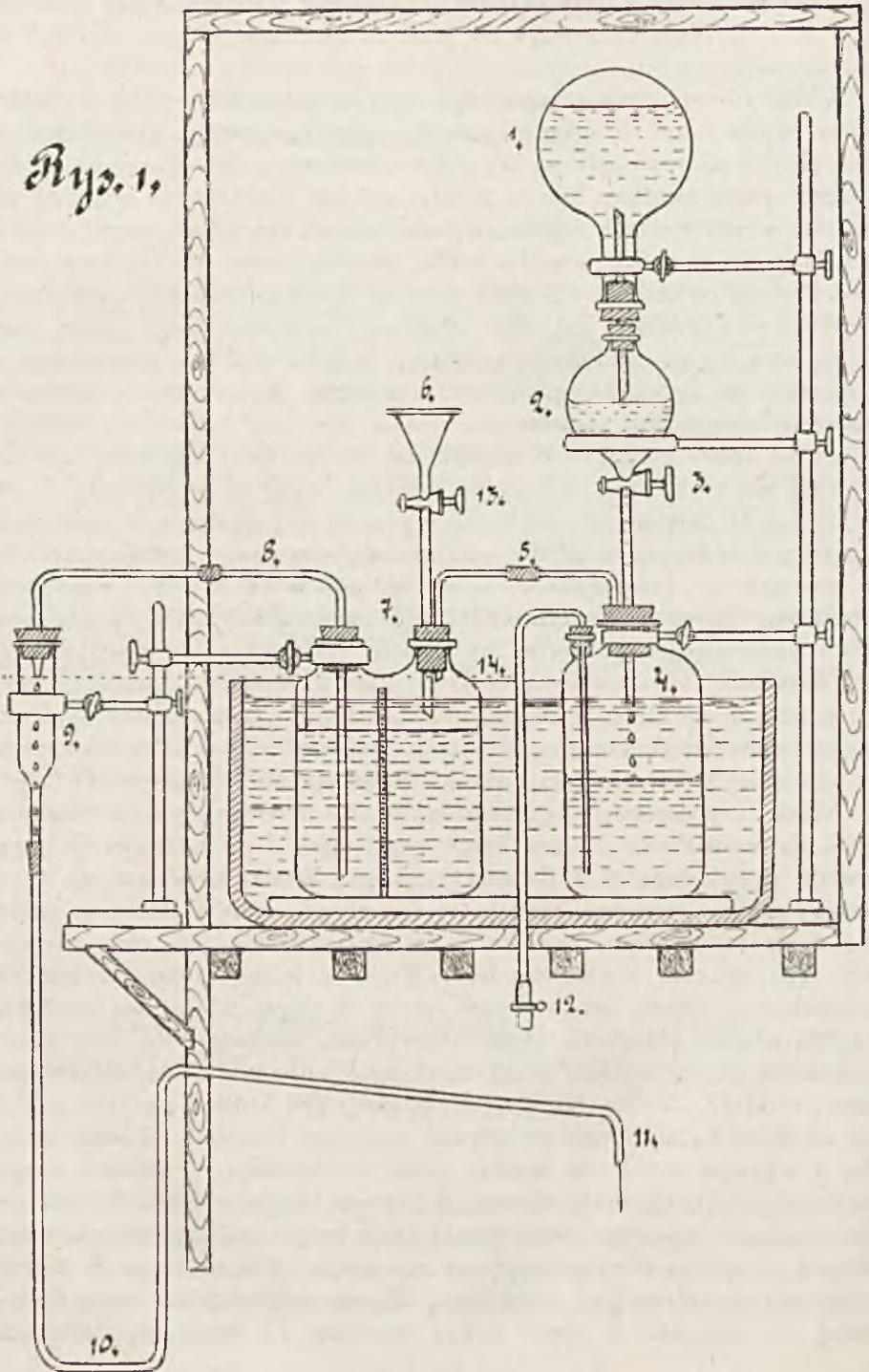
Równomierne i ciągle doprowadzanie cieczy i gazów do aparatury półfabrycznej jest sprawą nader ważną szczególnie przy pracach badawczych. Obydwa te zagadnienia staraliśmy się rozwiązać przy badaniach nad pirogenacją ropy naftowej w zakładzie Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki Warszawskiej.

1. Doprowadzenie ropy naftowej do retorty pirogenacyjnej oraz oleju chłonnego do płóczek benzolowych.

Chcąc równomiernie przepuszczać ciecz w ilościach 3—5 kg. na godz. musimy zwykle liczyć ilość kropeł przepływających na minutę. Przepuszczanie takich płynów jak ropa naftowa lub olej antracenyowy z rozdzielaczy z kurkiem ze szlifem przez zwężony koniec pipety nie jest dogodnie ze względu na zawartość w tych cieczach substancyj koloidalnych, których cząsteczki szybko zamulają wąską szczelinę w szlifie kurka, przeznaczonego do regulacji przepływu. Przytem co każde 3—5 minut powstaje konieczność ponownej regulacji przepływu, co oczywiście jest zbyt uciążliwe i niepewne, gdyż nawet przy najpilniejszym regulowaniu kurkiem ostatecznie przechodzi ilość płynu znacznie się różniąca od ilości, którą chcemy przepuścić. Wypróbowano następnie wkraplanie cieczy bez zastosowania kurka, ale przy nasadzaniu krótkiej kapilary na końcu grubej rurki wkraplacza. Koniec rurki kapilarnej był zeszlifowany tak, ażeby miał płaszczyznę przekroju wypływu prostopadłą do osi podłużnej rurki. Średnicę otworu kapilary, oraz jej długość drogą prób dobrano tak, ażeby ilość kropeł na minutę odpowiadała wymaganiu. Jednak zamulanie i tu następowało dość szybko. Po wypróbowaniu kilku innych sposobów obmyśliśmy następujący przyrząd, który już stosowaliśmy stale. Zasada tego aparatu wkraplającego polega na wyzyskaniu własności wody destylowanej, która doskonale równomiernie przepływa przez wkraplacz-rozdzielacz z kurkiem o zamknięciu Mariotta. Następnie, korzystając z tego możemy wypierać kroplami wody krople innego płynu za pośrednictwem powietrza lub innego gazu obojętnego. Całość aparatu skraplającego podana jest na rysunku I.

Woda destylowana z górnego zbiornika 1 o zamknięciu Mariotta spływa do rozdzielacza 2 przez kurek regulacyjny 3 do zbiornika dolnego na wodę destylowaną 4 z dwiema szyjkami. Woda spływająca do tego zbiornika spręża powietrze zawarte w nim ponad wodą i tłoczy je przez rurkę 5 do sąsiedniego zbiornika 7 na ropę naftową, lub olej antracenyowy. Ten zbiornik o kształcie butli Wulfa w jednej szyjce ma lejek 6 do napełniania cieczą, zaś w drugiej rurkę 8 sięgającą do dna naczynia i wygiętą w celu wkraplania cieczy do cylindra szklanego 9 i dalej przeprowadzenia cieczy badanej przez zamknięcie syfonowe 3 do retorty za pomocą rurki 11. Wolne ramię rurki 8 musi być krótkie na tyle, ażeby ciecz ze zbiornika nie mogła przepływać lewarowo. Powietrze tłoczone przez rurkę 5 wywiera nacisk na poziom cieczy w zbiorniku 7, wskutek czego ciecz ze zbiornika unosi się w rurce 8 i spada kroplami do 9. Tu kontrolujemy szybkość przepływu przez liczenie ilości kropeł spadających na minutę. Szybkość przepływu cieczy regulujemy zapomocą kurka wodnego 3. Kurek 13 podczas wkraplania jest zamknięty. W celu odpuszczania wody destylowanej ze zbiornika 4 służy rurka lewarowa 12 zamknięta zaciskiem

Fig. 1.



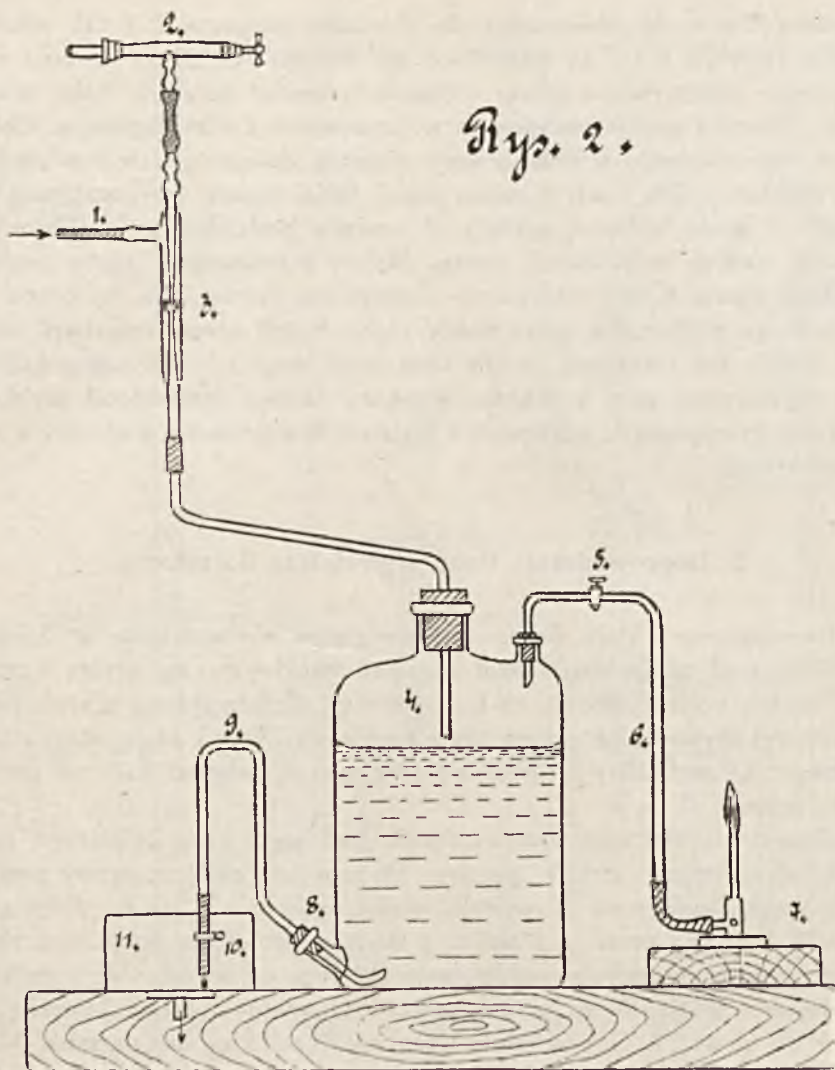
na końcu. Ta woda idzie znów do zbiornika górnego 1 i tak wkrólko. Obydwa zbiorniki 4 i 7 są wstawione do wanny wodnej 14 w celu równomiernego utrzymywania cieczy i powietrza ponad nimi w stałej temperaturze. Również można umieścić je w termostacie z samoregulacją. Całość aparatu wkraplającego w celu izolacji cieplnej dobrze umieścić w osobnej szafie oszklonej. Dla kontroli sumarycznej ilości cieczy przepuszczanej np. w ciągu 1 godz. zbiornik szklany 7 posiada podziałkę na skalibrowanie zbiornika według wagi danej cieczy. Należy przestrzegać, ażeby podczas wkraplania rurka 8 była całkowicie wypełniona cieczą i na jej końcu nie było żadnego pęcherzyka, gdyż wtedy ciężar kropli ulega znacznym wahaniom. Należy też zaznaczyć, że dla oznaczenia wagi 1 kropli należy kalibrowanie wykonywać przy szybkości wypływu równej mniejwięcej szybkości przepływu wymaganego, gdyż wraz z szybkością zmienia się wielkość, a więc i ciężar kropel.

2. Doprowadzanie tlenu i powietrza do retorty.

Równomierne i stałe doprowadzanie gazów do aparatów w ilościach niewielkich pod ciśnieniem słabem nie jest zwykle sprawą prostą i pewną w warunkach półfabrycznych, to też staraliśmy się i tę sprawę ułatwić sobie podczas wykonywania procesów pirogenacyjnych i badań analitycznych gazu świetlnego. Obmyśliliśmy i zastosowaliśmy aparat, schemat którego podany jest na rysunku II.

Aparat ułatwiał nam przepuszczanie badanego gazu świetlnego przez aparaty absorbcyjne i licznik gazowy. Po przejściu całej aparatury pompka wodna ssąca 3 załączona do wentyla wodociągowego 2, jak to widać z rysunku II. ssie gaz przez 1 i razem z wodą doprowadza do dużego zbiornika 4, w którym zachodzi oddzielanie się gazu od wody. Gaz przechodzi do palnika 7, gdzie się spala, zaś woda odpływa przez tubus 8 i rurkę wygiętą 9 do zlewu 11. Odpowiednia wysokość rurki 9 od dna naczynia 4 daje możliwość utrzymywania dowolnego i stałego poziomu cieczy w zbiorniku, a więc równomiernego przepuszczania gazu. Gdy mamy w zbiorniku gaz palny, to w celu uniknięcia ewentualnego przerzucenia płomienia do zbiornika, możemy do rurki 6 włożyć siatkę metalową lub też utrzymywać w zbiorniku niewielką ilość gazu, jak to widzimy na rysunku.

Gdy chcemy doprowadzać powietrze lub inny gaz nie do palnika, ale do aparatury np. retorty, to postępowanie mamy takie same. Gaz lub powietrze zasane przez 1 wtłacza się do zbiornika 4 i dalej przez 6 do aparatury. W tym wypadku poziom rurki obniżamy i w zbiorniku gazowym 4 utrzymujemy większą ilość gazu. Gdy chcemy doprowadzać gaz pod większym ciśnieniem, to zamykamy rurkę 9 ściskaczem śrubowym. Regulując wentylem



wodnym, kurkiem gazowym 5 i ściskaczem śrubowym na rurce 9 możemy łatwo i prosto ustalić na czas dłuższy wymaganą ilość doprowadzanego do aparatury gazu.

Zakład Technologji Ogólnej Organicznej Politechniki. — Warszawa.

Z. KOEHLER.

KILKA SŁÓW W SPRAWIE ARTYKUŁU Dr. Z. SZMEI:
 PRZYCZYNEK DO BADAŃ NAD ROZPUSZCZALNOŚCIĄ
 FOSFORYTÓW W KWASIE CYTRYNOWYM.

DLA SPROSTOWANIA ¹⁾.

Na str. 72 Przemysłu Chemicznego z ubiegłego roku Vorbrodt podał wyniki pierwszych doświadczeń nad rozpuszczalnością P_2O_5 krajowych fosforytów w kwasie cytrynowym, cytując jednocześnie niektóre dane Robertsona, dotyczące kilku fosforytów zagranicznych. Z zestawienia odpowiednich liczb wynika, że jeżeli próbki mączek z różnych fosforytów były dygerowane w ten sam sposób, a mianowicie albo według metody obowiązującej przy oznaczaniu rozpuszczalnego P_2O_5 w tomasynie, lub według metody Robertsona (500 cm^3 2% kw. cytrynowego na 1 gr substancji, czas klócenia $\frac{1}{2}$ godz.), to z jednych fosforytów zagranicznych (Gafsa, algierski) przechodził do roztworu nieco wyższy procent ogólnego P_2O_5 , niż z krajowych (niezwiski, rachowski), z innych zaś nieco niższy (Floryda-Pebble). Kiedy jednak, zachowując stosunek substancji do kwasu jak 1 : 500, przedłużono czas dygerowania do 48 godz., to okazało się, że w tych warunkach już cała ilość P_2O_5 , zawartego w krajowych fosforytach, przechodziła do roztworu. Opierając się na tym fakcie Vorbrodt formułuje wniosek, że fosforyty niezwiski i rachowski zawierają jedynie fosforany rozpuszczalne w 2% kw. cytrynowym. Nie porusza on przytem zupełnie pytania, czy fosforyty zagraniczne nie zachowywałyby się w ten sam sposób już choćby dlatego, że — o ile nam wiadomo — doświadczeń takich z niemi wogóle nie wykonywano.

Na str. 101 Przemysłu Chemicznego Pfanhauser ogłosił wyniki kilku doświadczeń, w których oznaczał stopień rozpuszczalności P_2O_5 , zawartego w fosforytach Gafsa, Floryda-Hard rock i kieleckim, stosując jednak wyłącznie tylko metodę tomasynową. Rozpuszczalność Gafsy była taka sama jak u Robertsona, Hard rock zachowywał się jak Pebble, a tylko z fosforytu kieleckiego przechodził do roztworu nieco wyższy procent ogólnego P_2O_5 , niż w doświadczeniu omawianem przez Vorbrodta.

Wreszcie na str. 619 tegoż rocznika Przemysłu Chemicznego Koehler podał wyniki dalszej serji doświadczeń nad rozpuszczalnością fosforytów w kw. cytrynowym. Tym razem już przy stosowaniu zwykłej metody Robertsona (czas klócenia $\frac{1}{2}$ godz.) cała lub prawie cała ilość P_2O_5 , zawartego w badanych próbkach fosforytów krajowych, przechodziła do roztworu. Różnicę, jaka wobec tego wystąpiła w rozpuszczalności dawniej i obecnie badanych próbek mączek niezwiskiej i rachowskiej, łatwo można było wytłu-

¹⁾ Przemysł Chem. 12, 137, (1928).

maczyć przyjmując, że drobniej zmielone mączki prędzej ulegały działaniu kw. cytrynowego od grubiej zmielonych. Wreszcie, aby wykazać, że nie wszystkie fosforyty rozpuszczają się tak łatwo, jak nasze krajowe, wykonano kilka doświadczeń z mączką z buł fosforytowych, występujących na Podolu rosyjskiem. Ten właśnie a nie inny materiał nadawał się szczególnie dobrze do tego celu, gdyż — jak wiadomo — buły podolskie należą do t. zw. twardych, krystalicznych fosforytów. Można więc było już z góry oczekiwać, że rozpuszczalność ich kwasu fosforowego w kw. cytrynowym będzie szczególnie niska. Pozatem w całym artykule nie było nawet najmniejszej wzmianki o innych zagranicznych fosforytach.

Niezmiernie byliśmy więc zdziwieni, gdy w wymienionym w tytule artykule p. Szmei wyczytaliśmy, że z trzech tych prac „możnaby wyciągnąć wniosek — co się zresztą częściowo stało, — jakoby one (t. j. fosforyty krajowe) górowały co do swej rozpuszczalności analitycznie stwierdzalnej nad fosforytami zagranicznymi“. Kto zdobył się na tak niefortunny i — jak widzieliśmy wyżej — niczem nie uzasadniony wniosek — tego p. Sz. wyraźnie nie mówi. W każdym razie uważa, że wniosek taki był formalnie słuszny, t. j. że we wskazanych pracach istniały dane, które mogłyby go usprawiedliwić. Danych tych p. Sz. dyskretnie nie przytacza — i słusznie robi, bo by się z nich okazało, że zagraniczne fosforyty, wymienione w pracy Vorbrodta, są równie łatwo rozpuszczalne, jak krajowe (buły podolskie, jako fosforyt twardy, nie wchodzi tu w rachubę). Twierdzi natomiast, że wniosek o wyższej rozpuszczalności fosforytów krajowych dlatego tylko jest „bez należytej podstawy i błędny, ponieważ przy ogłoszonych analizach porównawczych nie zastosowano warunków niezbędnych dla możliwości ścisłych porównań“. I oto, aby wniosek ten „sprostować“ sam przystępuje do wykonania doświadczeń, mających na celu „ściśle“ porównanie rozpuszczalności jednego z fosforytów krajowych (rachowskiego) z jednym z fosforytów zagranicznych (Constantine).

Aby ową ścisłość osiągnąć, p. Sz. albo odważa z badanych mączek próbki o jednakowej zawartości P_2O_5 i traktuje je jednakowymi ilościami 2% kw. cytrynowego, lub też bierze próbki jednakowej wagi i traktuje jednakowymi objętościami kwasu, przyczem jednak stężenie tego ostatniego zmienia proporcjonalnie do ilości P_2O_5 , zawartego w ługowanych próbkach¹⁾. Sądzi on, iż postępując w ten sposób uda mu się zachować podczas dygerowania stały stosunek między ilością kw. cytrynowego a ilością substancji fosforytowej, niezależnie od składu badanego materiału. Otóż niestety rzeczy niezupełnie tak się mają. P. Sz. bowiem podaje wprawdzie zawartość CO_2 w badanych próbkach fosforytów, ale zdaje się zapominać, że składnik ten pochodzi przedewszystkiem z węgla wapnia, który — jako sól słabego kwasu — będzie w całości lub przynajmniej w znacznej

¹⁾ P. Sz. wprawdzie wyraźnie nie mówi o użyciu roztworu kw. cytrynowego, nie sądzimy jednak, aby mieszał on fosforyt ze stałym kw. cytrynowym i potem dopiero dodawał odpowiednią ilość wody.

części reagować z kw. cytrynowym, zanim jeszcze ten ostatni zdąży rozpuścić znaczną ilość substancji fosforytowej. Jaka część kwasu zostanie przytem zobojętniona, to już będzie zależało od rodzaju badanej próbki, jak wiadomo bowiem stosunek między ilością CO_2 i P_2O_5 w różnych fosforytach nie jest stały, lecz może się wahać w bardzo szerokich granicach. W rezultacie ilość wolnego kw. cytrynowego, przypadająca na daną ilość jeszcze nierozpuszczonej substancji fosforytowej, również nie będzie stała, a co zatem idzie, proces ługowania przeważnej części związków fosforowych z różnych próbek nie będzie przebiegał w jednakowych warunkach.

Widzimy więc, że i przy pomocy metody p. Sz. nie zawsze można otrzymać wyniki, które pozwalałyby na „ścisle“ porównanie ze sobą rozpuszczalności różnych fosforytów. Nie chcemy przez to bynajmniej twierdzić, aby w pewnych wypadkach metoda ta nie mogła okazać się pożyteczną. Przeciwnie, od dawna już istniał w Zakładzie Chemji Rolniczej U. J. zamiar zastosowania jej jako metody kontrolnej szczególnie w tych wypadkach, gdzie chodziłoby o porównanie fosforytów o dużej zawartości P_2O_5 i CO_2 z fosforytami o małej zawartości tych składników. Jednakże w doświadczeniach orientacyjnych wskazane było zachować raczej zwykły sposób postępowania (t. j. zestawiać ze sobą wyniki, jakie się otrzymuje, kiedy jednakowe próbki fosforytów traktuje się jednakowymi ilościami kwasu o tem samym stężeniu), a to już choćby dlatego, że był on dotychczas stosowany z powodzeniem nawet wtedy, gdy badany produkt zawierał nieraz bardzo różne ilości ogólnego P_2O_5 (tomasyna).

Na podstawie wyników, otrzymanych przez p. Sz., możemy sobie zdać sprawę w jakim stopniu zastosowanie jednej lub drugiej z tych metod może wpłynąć na ocenę stopnia rozpuszczalności P_2O_5 danego fosforytu. P. Sz. mianowicie, stosując swój sposób postępowania, dochodzi do wniosku, że fosforyt Constantine jest łatwiej rozpuszczalny od rachowskiego. Różnice jednak nie są zbyt wielkie, szczególnie w tych doświadczeniach porównawczych w których do jednej z badanych mączek była stosowana metoda Robertsona (tablica II). Jeżeli natomiast z pośród liczb p. Sz. wybierzemy odpowiednie dane i zestawimy je w zwykły sposób, to okazuje się znów, że z fosforytu rachowskiego przechodzi do roztworu nieco wyższy procent ogólnego P_2O_5 , niż z fosforytu Constantine. W obu wypadkach jednak będziemy musieli tak jeden, jak i drugi fosforyt zaliczyć do kategorii łatwo rozpuszczalnych, a wynik ten, wobec nieuniknionej nieściśłości obu metod porównawczych, należy uważać za zadowalający.

W końcu swego artykułu p. Sz. wyraźnie się zastrzega, że nie chce rozpatrywać i rozstrzygać kwestji, „czy i w jakim stopniu rozpuszczalność w kw. cytrynowym odpowiada przyswajalności kwasu fosforowego z fosforytów surowych w glebie“. Inaczej jednak postępują sfery, które były tak pochopne do wyciągnięcia — z nieistniejących przesłanek — wniosku, jakoby

krajowe fosforyty górowały swą rozpuszczalnością nad zagranicznymi. Według p. Sz. sfery te sądzą mianowicie, że „ta zasadnicza ich (t. j. krajowych fosforytów) wyższość miałyby przekreślać ważność tylekroć dotychczas z ujemnym skutkiem przeprowadzanych za granicą prób nawozowych z fosforytami surowymi i t. d.“.

Nie pora tu i nie miejsce rozwodzić się nad tem, jaką wartość nawozową przypisuje zagranica surowym fosforytom. Gdyby kto jednak chciał się rzeczywiście z tą sprawą zapoznać, to radzilibyśmy mu, aby przeczytał odnośny ustęp w znanym podręczniku nauki o nawozach prof. Prianisznikowa (np. w wydaniu niemieckim z 1923 r.), lub też przejrzał zbiorową książkę rosyjską „Fosforyty kak nieposredstwiennoje udobrienije“¹⁾, albo wreszcie przerzucił kilka ostatnich roczników angielskiego „The Journal of the Ministry of Agriculture“. Przekonałby się wtedy, że fosforyty polskie nie mają pogo górować nad różnymi fosforytami zagranicznymi pod względem przyswajalności dla roślin. Wystarczy, aby im dorównały, a i wtedy już będą wysokowartościowym nawozem pomocniczym.

W szczególności jeżeli chodzi o wartość nawozową fosforytu Constantine, rozpuszczalność którego badał właśnie p. Sz., to nie mamy pogo sięgać aż do zagranicznej literatury. Dość wziąć do ręki Nr. 38 Gazety Rolniczej z 1926 r., aby z cyfr, podanych przez Celichowskiego, przekonać się, że zawarty w nim P_2O_5 jest w znacznym stopniu przystępny dla roślin²⁾. Skoro zaś tak się rzeczy mają, to jakież wnioski można wyciągnąć z pracy p. Sz., gdy chodzi o związek między rozpuszczalnością w kw. cytrynowym a przyswajalnością P_2O_5 różnych fosforytów? Oto ten tylko, że raz jeszcze zostało potwierdzone przypuszczenie Vorbrodta, sformułowane w uprzednio omawianej pracy, iż między dwoma temi cechami istnieje daleko posunięta współzależność.

Na zakończenie mała już tylko, czysto formalna uwaga. Gdyby p. Sz. chciał jeszcze kiedyś pisać o solach kwasu fosforowego, to dobrze by było, gdyby związku $Ca_3P_2O_8$ nie nazywał „trójfosforanem wapnia“. Nazwa ta bowiem mogłaby się odnosić chyba tylko do takiego połączenia, w którym $\frac{1}{3}$ wartościowości kwasowych kwasu fosforowego byłaby zastąpiona przez wapń, nigdy zaś do fosforanu trójwapniowego. Nie szkodziłoby też, gdyby nie zmuszał czytelnika do domyślenia się, że pod nazwą „kwasu krzemowego“ rozumie on krzemionkę, czy zgoła drobno zmielony piasek.

Zakład Chemii Rolniczej Uniwersytetu Jagiellońskiego.

¹⁾ Trudy naucznego Instytutu po udobrieniam, Wypusk 12, Leningrad 1924. Zwięzłe streszczenie wniosków, do jakich dochodzą badacze rosyjscy w tej książce, podał Vorbrodt w Nr. 20. Gazety Rolniczej z bieżącego roku.

²⁾ Wyniki doświadczeń polowych z fosforytem Constantine podali Celichowski i Adamek w broszurze „Doświadczenia polowe z nitrofossem oraz mieszankami fosforytów z nawozami azotowymi“, wydanej nakładem Centralnego Biura porad roln. fabryk nawozów sztucznych w Warszawie (Poznań, 1928).

W. M. KEMULA.

SZYBKIE METODY OTRZYMYWANIA CZYSTEGO METANU I ETANU.

Często przy badaniu gazów ziemnych, celem poznania ich zachowania się, należy wyjść z czystych węglowodorów. Zwłaszcza otrzymywanie pierwszych członów szeregu alifatycznego w stanie czystym znanymi dotąd metodami, opisanymi np. w preparatyce Mosera¹⁾ kosztuje dużo pracy, wymaga wielkiej ilości gazu, oraz skomplikowanej aparatury.

Z tego powodu opracowałem podaną niżej szybką metodę otrzymywania czystego metanu i etanu.

Otrzymywanie czystego metanu. Metan otrzymywano z węgla glinowego sposobem podanym przez Mosera²⁾, po uprzednim przepłukaniu aparatury silnym strumieniem CO_2 . Tak otrzymany metan jest zanieczyszczony H_2 , węglowodorami nienasyconymi, śladem N_2 , O_2 , NH_3 i H_2S .

Celem uwolnienia się od tych zanieczyszczeń, przepuszczano gaz przez rurę długości 80 cm i o przekroju 2 cm, wypełnioną w $\frac{3}{4}$ długości utlenionym ziarnistym tlenkiem miedzi (używany do spalań organicznych) a w $\frac{1}{4}$ zredukowaną siatką miedzianą. Całość była ogrzana zapomocą piecyka elektrycznego do temperatury około 360°C.

Szybkość przyływu gazu wynosiła około 2 litrów na godzinę.

Wszystkie zanieczyszczenia zostają utlenione i można je następnie usunąć przez absorpcję roztworem KOH (1:3—nie czyszczonym alkoholem), ślady tlenu utleniają zredukowany CuO , lub w tym celu umieszczoną siatkę miedzianą.

Gaz analizowany metodą Ubbelohde-Czakó był praktycznie 100%-owy.

Otrzymywanie czystego etanu. Etan otrzymany elektrolitycznie z roztworu octanu potasowego³⁾ jest zanieczyszczony wodorem, etylenem, CO_2 i octanem etylowym. Oczyszczano go analogicznie do metanu, przepuszczając przez opisaną wyżej rurę szklaną z CuO , ogrzaną do temp. około 280°C.

W tych warunkach zanieczyszczania ulegają utlenieniu na H_2O i CO_2 , absorbowany następnie roztworem KOH (1:3).

Etan w tej temperaturze nie ulega utlenieniu.

Analiza etanu, dokonana analogicznie do analizy CH_4 , wykazała, że był on praktycznie 100%-owy,

Zalety opisanej metody są następujące:

1) Szybkie otrzymywanie dużych ilości czystego gazu.

¹⁾ L. Moser. Die Reindarstellung von Gasen. Stuttgart. 1920.

²⁾ L. c. str. 128.

³⁾ L. c., str. 133.

2) Zastąpienie wielu odczynników i skomplikowanej aparatury frakcjonowaniem spalaniem (utlenieniem) i absorbcją w *KOH* (1:3).

3) Używanie małej nadwyżki ciśnienia, przez uniknięcie wielkiej ilości płóczek.

I Instytut Chemiczny Uniwersytetu J. K. we Lwowie.

OBCENY STAN SPRAWY WŁASNOŚCI NAUKOWEJ ¹⁾.

Kwestja prawa uczonego do korzystania ze swego wynalazku lub odkrycia stała się szczególnie aktualną po wojnie. Pod wpływem ciężkich warunków materialnych ogółu inteligencji, a szczególnie uczonych, zaczęto się zagranicą a szczególnie we Francji zastanawiać poważnie nad jej uregulowaniem.

Trzeba tu wyszczególnić dwie kwestje napozór odrębne, które jednak tylko razem dają pewną podstawę do formułowania, a następnie uchwalenia ustaw, określających ochronę praw uczonego, do odkryć i wynalazków przez niego dokonanych.

Jedna z nich, to sprawa pierwszeństwa odkrycia i prawnego aktu jego uznania, czyli ustalenia z urzędu jego daty.

We Francji można ten akt uzyskać zapomocą postępowania taniego i nie wymagającego wielu formalności, a mianowicie przez zarejestrowanie dokumentu przez Urząd własności przemysłowej. Metoda polega na włożeniu dwóch egzemplarzy dokumentu jakiegokolwiek, więc artykułu, czy rysunku, do koperty podwójnej, przepisanego formatu, dołączeniu małej opłaty i odesłaniu do Urzędu. Tam perforuje się maszynowo na obu częściach koperty datę i numer, które, rzecz jasna, odbijają się również na dokumencie zawartym w kopercie. Następnie, po przedzieleniu koperty, bez jej otwierania, odsyła się jedną część autorowi, a drugą przechowuje w archiwach urzędu. W razie wątpliwości, można w obecności świadków otworzyć kopertę, a jeśli numer i data na niej i na dokumencie, który zawierała, są identyczne, jest rzeczą niewątpliwą, że dokument wyjęty z niej, jest tym samym, który do niej włożono przed wybiciem daty, (a tem samem data złożenia dokumentu w urzędzie określa jego pierwszeństwo). Tem samem w wypadku analogicznego odkrycia dwóch autorów, można ustalić pierwszeństwo jednego z nich, t. j. uznać jego prawa do wyciągnięcia korzyści materialnych ze swego odkrycia.

Największem zainteresowaniem cieszy się obecnie sprawa druga, ustalenia tych właśnie korzyści materialnych. Dotychczas uczoney, który dokonał jakiegoś odkrycia lub wynalazku, mógł mieć zeń korzyści, tylko w tym wypadku, jeśli jego odkrycie można było wprost stosować w przemyśle, czyli, jeśli to zastosowanie mógł opatentować, sprzedać patent, lub sam go eksploatować. Dzieje się to dlatego, że ustawodawstwa wszystkich krajów przewidują nadanie patentu jedynie na jakiegokolwiek zastosowanie przemysłowe. Skutkiem tego, jeśli nawet wykazawszy się zastosowaniem jakimś, otrzymał uczoney patent, jego ochrona stosowała się tylko do tego jednego wypadku, tak, że gdy ktoś inny na podstawie tego samego odkrycia znalazł inne zastosowanie, mógł je również patentować, nie zważając zupełnie

¹⁾ André Tallefer. *Chimie & industrie* 19. 753. (1928).

na autora odkrycia. Odkrycie raz opublikowane stawało się własnością ogółu. W wypadku zaś, jeśli uczony, dokonawszy odkrycia, nie mógł wynaleźć żadnego zastosowania, lub jeśli względy jakiegokolwiek natury nie pozwalały go zaraz przeprowadzić, tracił zupełnie możliwość dochodzenia swych praw w przyszłości.

Wprawdzie uczeni pracujący w dziedzinach chemii, fizyki, lub techniki prawie nigdy nie tworzą prac czysto teoretycznych, ale zwykle prace te dają pewną podstawę przynajmniej do stworzenia jakiejś fabrykacji, niemniej jednak sprawa wykorzystania ich przedstawia się dosyć mozolnie, ponieważ po pierwsze nie zawsze uczoney, pracujący zwykle przy pomocy metod laboratoryjnych da sobie sam radę z przystosowaniem swego odkrycia do skali fabrycznej, a po drugie przystosowywanie takie, a następnie uzyskanie ochrony patentowej, odrywają go od normalnego toku jego pracy, rozpraszają uwagę i wogóle wprowadzają pewien zamęt w ciche i skupione życie, konieczne do twórczej pracy umysłowej. Dlatego też znikomy tylko procent uczonych stara się o patenty dla swoich prac.

Istnieje jeszcze druga kategoria uczonych bardziej pokrzywdzonych, których wiedza jak np. matematyka, antropologia i inne pozostają zawsze w dziedzinie czysto teoretycznej i z natury swej nie nadają się do stosowania w żadnej wytwórczości.

Powszechnie uważa się taki stan rzeczy za niesprawiedliwy i krzywdzący, toteż cały szereg osób związków zawodowych zajął się tą sprawą w celu podania rządowi projektów ustaw, zabezpieczających uczonym ochronę własności ich odkryć i wynalazków, a temsamem umożliwiających im otrzymanie wynagrodzenia, czy to w formie zapłaty należności, czy też premji za ich prace, stanowiące podstawę do zastosowania fabrycznego, względnie stwarzające możliwości tworzenia nowych gałęzi przemysłu.

Autor nie wylicza wszystkich prac, dokonanych w tym kierunku, podaje tylko ważniejsze, ze szczególnem uwzględnieniem francuskich. Projekt ustawy, wniesiony przez posła Barthelemy'ego, opiera się w znacznej mierze na ustawie patentowej. Jednym z projektów, który wywołał najwięcej zainteresowania i dysput, był pierwszy projekt Konwencji Międzynarodowej, opracowany przez senatora Ruffini'ego. Zasługą tego ostatniego było podkreślenie konieczności rozpatrywania sprawy ochrony praw uczonych jedynie ze stanowiska międzynarodowego. Projekt jego był jednak zbyt szczegółowy i dlatego też przedwczesny. Niedawno Międzynarodowy Instytut Współpracy Intellektualnej utworzył komitet ekspertów, który wypracował projekt konwencji Międzynarodowej, oparty na projekcie Ruffini'ego i na skutek postanowienia z września 1927 ma zamiar przedłożyć go Radzie Ligi Narodów. Tekstu tego projektu nie podano jeszcze do wiadomości publicznej, ale autor dowiedział się drogą prywatną, że treść jego niewiele odbiega od jego osobistych poglądów, podanych przy końcu artykułu.

Prócz tych, pojawiły się projekty odmienne, jak projekt Dalimier'a i Gallié'go w imieniu Konfederacji pracowników umysłowych, projekt Torrès Quevedo i projekt Gariel'a, wicedyrektora Biura Własności umysłowej w Bernie.

W tych projektach można znaleźć dwie koncepcje: Charakterystyką projektów Ruffini'ego, Międzynarodowej Konfederacji narodowej pracowników umysłowych i niektórych innych projektów jest myśl stworzenia indywidualnego stosunku pomiędzy autorem odkrycia, na które możnaby uzyskać

patent lub nie, a jego użytkowcą. Następstwem tego stosunku byłoby płacenie należności, której wysokość zależałaby od korzyści materialnych, uzyskanych przez przemysłowca, dzięki zastosowaniu przemysłowemu odkrycia. Zapłata tej należności powinna być koniecznie w każdym wypadku dokładnie określona co do czasu płatności i należności, aby nie dopuścić do zbytności obciążeń przemysłu, a prócz tego, by wykluczyć zawikłania prawne.

Ruffini proponuje okres upływu tej ochrony aż do 50-ciu lat po śmierci twórcy. Jest to zbyt długo i niepodobna tego przyjąć ze względu na wytrzymałość finansową przemysłu.

Idee Torrès Quevedo i Gariel'a są odmienne. Odrzucają oni system indywidualnej opłaty należności, a proponują wynagradzać autorów odkryć naukowych pewnymi okrągłymi sumami, płaconymi uczonemu jednorazowo za pośrednictwem specjalnych kas. Torrès Quevedo poddaje, aby opłaty na tego rodzaju wynagrodzenia pobierane były z dochodów pochodzących z patentów. Gariel przeciwnie, proponuje rozdział wynagrodzeń w formie nagród, analogicznych do nagrody Nobla.

Przemysłowcy zachowali się naogół przychylnie wobec tych projektów; wiele związków zawodowych zatwierdziło je w zasadzie, jednak kiedy trzeba było z kolei określić źródła środków pieniężnych, zaczęto z różnych stron podnosić zarzuty, zarówno zasadnicze, jak i natury praktycznej

Zarzuty zasadnicze można sprowadzić do trzech głównych: 1) brak stosunku prawnego między autorem a użytkowcą odkrycia naukowego; 2) istotne różnice między własnością literacką z jednej strony, a własnością naukową z drugiej i jako konsekwencja, pomysł odrzucenia okresu ochrony stosowanej obecnie przez różne ustawodawstwa na korzyść własności literackiej i artystycznej; 3) nierównomierność pomiędzy uczonymi, na szkodę tych, którzy oddają się naukom czysto teoretycznym, zasadniczo nie nadającym się do stosowania w przemyśle.

Autor nie zajmuje się wcale pierwszym zarzutem, który jednak nie wydaje się istotnym, bo już sam fakt zawarcia umowy stwarza stosunek prawny między autorem a użytkowcą odkrycia.

Co do drugiego z tych zarzutów, należy zauważyć, co zresztą zaznaczył francuski Komitet techniczny własności przemysłowej, że własność naukowa nie może być porównywana z własnością literacką i artystyczną. Ta ostatnia ma jako przedmiot formę określenia idei, które same w sobie nie nadają się zupełnie do przywłaszczania, a zatem ochrony nie potrzebują. Odkrycie naukowe natomiast przedstawia wartość pomysłu jedynie, a nie formy i dlatego należałoby ochronić pomysł przed wykorzystywaniem go przez osoby trzecie.

Wreszcie wiadomem jest, że nie wszystkie nauki mogą dawać podstawy do stosowania w przemyśle, jednak tę nierównomierność możnaby zrównoważyć przez zastosowanie systemu nagród, któryby był uzupełnieniem systemu, opartego na należnościach, stosowanego w wypadkach możliwości postępów technicznych.

Zarzuty natury praktycznej, dotychczas sformułowane, przedstawiają się następująco:

Przedewszystkiem istnieje trudność określenia rzeczywistego udziału każdego z różnych uczonych, którzy pracowali nad jednym odkryciem. Nieda się istotnie zaprzeczyć, że uczone, pracujący w pewnej dziedzinie, opiera się z reguły na doświadczeniach poprzednio uczynionych, a rezultaty przez niego

otrzymane służą dalej za podstawę do następnych prac badawczych. Dlatego też określenie rzeczywistej wartości wyników każdego z nich nie jest rzeczą łatwą; jednak nie jest to w zupełności niemożliwym.

Ważną rzeczą jest oznaczenie czasu trwania ochrony. Okres projektowany przez Ruffini'ego, wynoszący 50 lat po śmierci autora byłby zbyt ciężki dla przemysłu, któryby tak wielkiego ciężaru nie mógł finansowo wytrzymać. Okres 20—30 lat byłby prawdopodobnie wystarczającym.

Czyniono także zarzuty, że w razie uprawnienia do otrzymywania zysków z odkryć naukowych, odwraca się umysły uczonych od badań poważnych i bezinteresownych. Jest to zarzut mało poważny, bo gdyby w naturze umysłowości uczonych nie leżał pęd do badań, nie pracowaliby tem bardziej wtedy, gdy ciężkie warunki materialne działają zniechęcająco i utrudniają pracę.

Angielski Komitet międzynarodowej izby handlowej podnosi pewne ryzyko nakładania na przemysł ciężarów zbyt wielkich i zbyt nieokreślonych. Jednakże refo ma musi być przeprowadzona na terenie międzynarodowym i można wprowadzić ograniczenia należyłości do możliwości płatniczych przemysłu, bez względu na liczbę uczonych, mających prawo do tej należyłości. Mogliby oni dzielić się nią przez oszacowanie. Co do nieokreśloności tych sum, przemysłowcy byli zapatrywania, że należy ochronić opłaty przed reklamacjami ze strony żądań nieprzewidzianych.

W rezultacie rozważań poprzednich, pretensja uczonego do zachowania prawa do swego odkrycia musi być określona w jakiejkolwiek formie w dokumencie. Musi on mieć również możność zawieszenia swego prawa na pewien czas, aby uniknąć zakłóceń prawnych i pretensyj, które mogłyby być nierozwiązalne.

Systemowi wynagrodzeń jednorazowych czyni się zarzuty trudności w zastosowaniu praktycznym, godne uwagi. Sumy, których należałoby dostarczyć do kas administrujących temi wynagrodzeniami, byłyby w obecnym stanie budżetu zupełnie niewystarczające. Z drugiej strony kasy miałyby bezsprzecznie charakter państwowy. Razi to nie bez przyczyny zwolenników inicjatywy prywatnej, którzy nie chcą ingerencji Państwa rozszerzać na sprawy, które można pozostawić załatwieniu przez osoby prywatne.

Gdyby się zaopatrywało kasy zapomocą daniny powszechnej, nałożonej na przemysłowców, dojdzie się w rezultacie do tego, że niektórzy przemysłowcy będą zmuszeni opłacać większą część korzyści i dochodów, zbieranych przez innych.

W rzeczywistości system wynagrodzeń akordowych nie mógłby być traktowany inaczej, jak tylko jako rozwiązanie sprawy pomocnicze i uzupełniające.

W następstwie wielu debat i konferencji, techniczny komitet własności przemysłowej sformułował poniższy projekt:

„1. Autorzy odkryć naukowych, które nie wykazują postępów technicznych, powinni posiadać wyłączne prawo do tych odkryć, przez czas i pod warunkami określonymi.

2. Autor odkrycia naukowego miałby wyłącznie prawo domagania się wynagrodzenia od osób, które, czy to na podstawie patentu, czy bez niego, eksploatują to odkrycie w zastosowaniu przemysłem. W braku porozumienia pomiędzy obiema stronami, sumę wynagrodzenia ustalałby sąd.

3. Okres trwania własności naukowej winien być ustalony na lat 30 licząc od dnia złożenia egzemplarza memoriału w Urzędzie własności przemysłowej. Memoriał, drukowany lub pisany na maszynie, winien być złożony w urzędzie przez autora, który chce korzystać z prawa wyłączności, a złożenie winno być poddane tylko nieznacznym opłatom i oddane do użytku publiczności.

4. Ogłoszenie odkrycia jakimkolwiek sposobem przed złożeniem w Urzędzie, nie powoduje utraty prawa autora, lecz ten nie może się bronić swoim prawem przeciw osobom trzecim, które użytkowały zastosowanie przemysłowe odkrycia przed złożeniem w Urzędzie.

5. Każde państwo będzie obowiązane do uznania w drodze ustawodawstwa wewnętrznego, ochrony własności naukowej, konwencja międzynarodowa zorganizuje tę własność, opartą na zasadach tutaj wyrażonych, a każde państwo, przystępujące do konwencji zobowiąże się do uchwalenia ustawy zgodnej z powyższymi zasadami“.

Międzynarodowa Izba handlowa opracowała w sprawie własności naukowej kwestionariusz, który rozesłano do rozmaitych Komitetów narodowych. Pytania tego kwestionariusza, przytoczone przez autora brzmią:

„1) Jak panowie, względnie ustawodawstwo ich kraju określają uczonego; oraz odkrycie zasady naukowej?

2) Czy należy przyznać uczonemu prawo specjalne na ich odkrycia zasady? (Należy to rozumieć w ten sposób, że jeśli odpowiedź jest potwierdzająca, pociąga za sobą „zobowiązania“ opłaty należyłości dla uczonego przez każdego korzystającego z jego odkrycia).

3) Czy należałoby (w razie potwierdzenia) ograniczyć prawo, wpływające z odkrycia, do pewnego określonego przeciągu czasu?

4) W jakiej formie to nowe prawo powinny się ukazać? Czy należy wymagać od uczonego objawu woli, że chce sobie zastrzedz zachowanie korzyści ze swego odkrycia, w chwili, gdy je publikuje? W jakiej postaci?

5) W razie potwierdzenia, czy nie wydaje się Panu, że reforma nie może być urzeczywistniona w innej formie, jak tylko w drodze konwencji międzynarodowej?

6) Czy w wypadku, gdyby w praktyce określenie, względnie dopuszczenie tego nowego prawa okazało się niemożliwym, mogliby uczeni lub autorzy odkryć naukowych otrzymać od organu państwowego lub międzynarodowego wyznaczenie pensji zawodowej w uznaniu zasług, poniesionych przez nich dla społeczeństwa?

7) Ten system wymagałby utworzenia specjalnych kas. Według jakich zasad należałoby je zaopatrywać:

a) czy powinno się przewidywać daninę narodową?

b) czy należałoby przeciwie żądać tej taksy czy daniny wyłącznie od kategorii użytkowników bezpośrednio zainteresowanych odkryciem, w szczególności od korzystających zeń i wprowadzających je w praktyce, bez względu na to, czy mają patent, czy też nie?

8) Jak powinien funkcjonować organ, mający za zadanie zbierać, administrować i rozdzielać fundusze? Jaki ma być zakres jego uprawnień? (Czy miałyby upoważnienie do dowolnego określania sum, względnie według pewnych ścisłych reguł na podstawie dowodu, procedury czy bez niej, — czy też nie; czy decyzje jego miałyby charakter ostateczny czy tymczasowy?)

9) W wypadku niemożności praktycznej przeprowadzenia jednego z dwóch systemów poprzednich, czy nie należałoby wziąć pod uwagę rozszerzenia pojęcia patentów i dopuścić możliwość uzyskania patentu na odkrycia, które nie wykazują zastosowań? (Trzeba przyjąć w tym wypadku, że posiadacz patentu nie mógłby sprzeciwiać się technicznemu zastosowaniu i że jego prawo byłoby ograniczone do żądania od użytkownicy tylko pewnej należyłości.)

Wiele odpowiedzi wyrażało zdanie wprost niekorzystne dla ochrony własności naukowej. Niektórzy omijali odpowiedź pod pretekstem, że sprawa jest nie na czasie. Odpowiedzi przychylnie brzmiały mniejwięcej w tym sensie, że uznaje się w zasadzie prawo uczonego do odkrycia, jednak należy je ograniczyć do przyznania prawa do opłat państwowych, wzgl. międzynarodowych. Sądzono również, że można przyznać uczonym, nawet dla tych odkryć, które nie stanowią narazie żadnego postępu przemysłowego, pewnego rodzaju patent, któryby ułatwił im żądanie należyłości w razie zmienionych warunków w kierunku zastosowania ich odkryć.

Komitet francuski odpowiedział na wszystkie pytania. On jeden tylko starał się dać odpowiedź na pierwsze pytanie, t. zn. definicję uczonego i odkrycia, czego większość komitetów nie uczyniła, tłumacząc się tem, że podobna definicja nie istnieje w ich ustawodawstwie. Naogół odpowiedzi Komitetu francuskiego zgodne są z projektem Komitetu własności przemysłowej, zawierają jednak pewne rozszerzenia pojęć i zmiany. I tak w odpowiedzi na pyt. 3 (o ograniczeniu prawa co do czasu) podniesiono konieczność ograniczenia prawuczonych do odkryć, do czasu po wejściu danej ustawy w życie, aby nie przeciążać przemysłu płaceniem za poprzednie odkrycia, których liczba jest bardzo znaczną.

W odpowiedzi 4-tej proponuje Komitet francuski, po stwierdzeniu konieczności objawienia woli uczonego, aby objąć publikacje odkryć, do których autor rości sobie wyłączne prawo w specjalny zbiór, w celach łatwiejszej orientacji w materiale.

Zagadnienie własności naukowej zostało przedstawione na kongresie międzynarodowego Zrzeszenia własności przemysłowej w Genewie w 1927 r. Sprawozdawca w swem exposé doszedł do wniosku, że możliwym jest zorganizować na gruncie międzynarodowym rodzaj patentu pod warunkami podanemi przez Techniczny komitet własności przemysłowej i przez grupę francuską międzynarodowej Izby handlowej, nie odrzucając jednak organizacji kasy międzynarodowej dla odkryć rzeczywiście teoretycznych i przedstawiających się oczywiście jako nienadające się do stosowania w przemyśle. Kasa ta rozdzielałaby nagrody uczonym, którzy w swych gałęziach wiedzy dokonali szczególnie doniosłych odkryć. Większość reprezentatów zajęła stanowisko przychylnie wobec tego projektu, jednak definitywnie tego nie zatwierdono.

Autor uważa, że jedynym środkiem urzeczywistnienia byłoby zorganizowanie ochrony własności naukowej w drodze międzynarodowej konwencji i należałoby, aby uniknąć zwłoki, nie omawiać tekstów zbyt szczegółowych, ale uzgodnić pewną ilość zasad, wzorując się na istniejących ustawach patentowych, w punktach, które są im wspólne, uzupełniając je ideą ochrony na odkrycia, które narazie wydają się czysto teoretycznymi i nie nadają się w stanie obecnym do zastosowania.

Projekt autora wygląda następująco:

„1) Należy przyjąć na korzyść autora odkrycia, które nie stanowi postępu technicznego (nie wykazuje zastosowania przemysłowego) prawo własności ograniczone w czasie (20—30 lat).

2) Prawo to nie mogłoby mieć charakteru monopolu, lecz powinno przechodzić na podstawie płacenia umiarkowanych należności na osoby, które mając patent, lub nie, wykorzystywałyby możliwość stosowania technicznego odkrycia.

W braku zgody możliwym byłoby żądać ustalenia należności przez sąd.

3) Co do powstania prawa, formalność ustalenia daty byłaby niezbędną. Może wystarczyć proste ułożenie sprawozdania o ograniczonych rozmiarach, analogicznego do sprawozdań Akademii Umiejętności, które uczoney doręczałby organowi międzynarodowemu, np. Biuru własności przemysłowej w Bernie. Ten artykuł powinien być drukowany w rodzimym języku i przetłumaczony na francuski (język Biura Własności).

Publikacje i tłumaczenie mogłoby być bezpłatne. To byłoby obowiązkiem międzynarodowym, niezbyt ciężkim (druk 20.000 artykułów w kilkuset egzemplarzach o rozmiarach podobnych do rozmiarów przeciętnych patentów, kosztowałby około 4 miliony franków, co rozdzielone na pewną liczbę państw byłoby możliwym do przyjęcia).

4) Prawo uczonego byłoby zastrzeżeniem od dnia rozesłania artykułu do Biur Związkowych Państw, należących do związku.

5) Poprzednie publikowanie przez uczonego nie spowodowałoby utraty jego prawa, ale nie możnaby go przeciwstawiać tym osobom, które zaczęły stosować odkrycie w przemyśle przed chwilą rozesłania publikacji.

6) W przypadku postępów technicznych, zużytkujących kilka odkryć, możnaby przyjąć, że procent wynagrodzenia łącznego różnych uczonech, mających do tego prawo, nie może przekroczyć pewnej wysokości i ma być oszacowany na podstawie ich porozumienia.

7) Należy ustanowić międzynarodową kasę w celu wynagradzania uczonech, autorów odkryć, które sprawiają wrażenie, że nie będą miały wogóle zastosowań praktycznych“.

Jeśli te zasady będą traktowane ze stanowiska międzynarodowego, byłoby możliwym ująć je w ścisły tekst.

W tych warunkach, ochrona własności naukowej, bezwątpienia trudna jak każde zresztą dzieło międzynarodowe, przedstawia się jednak jako możliwa do urzeczywistnienia. Napewno się ona kiedyś urzeczywistni, ponieważ odpowiada ona bezsprzecznie idei sprawiedliwości.

Z. S.

A. HIRSZOWSKI.

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

(Ciąg dalszy).

Związki nitrowe: Monitrobenzen ($C_6H_5NO_2$) i meta-dwunitrobenzen ($C_6H_4(NO_2)_2$).

Oba wspomniane związki są bardzo ważne dla przemysłu barwniarskiego.

Monitrobenzen jest żółtym oleistym płynem, o zapachu gorzkiego olejku migdałowego, w wodzie nierozpuszczalnym, natomiast łatwo rozpuszczalnym w tłuszczach; z tego powodu łatwo przechodzi przez skórę i może spowodować na tej drodze zatrucie; tak samo zatrucie może nastąpić przez wdychanie jego oparów. — U zwierząt następuje śmierć znacznie prędzej od płynnego nitrobenzenu, niż od stałego dwunitrobenzenu — i będzie to zapewne również miarodajnym i dla ludzi: przypadkowo rozlany lub rozpryskany na skórę nitrobenzen wywołuje bardzo szybkie objawy zatrucia: krew w ciągu kilku godzin przyjmuje zabarwienie czekoladowe, a uryna — ciemne. Przy przemoczeniu ubrania nitrobenzenem następuje zapad (collaps), czyli raptowny upadek sił. — Znanym jest z komunikatów Massachusetts General Hospital z lipca 1916 r. wypadek śmiertelnego zatrucia nitrobenzenem: pacjent tego szpitala, podstarzały robotnik, pracujący w mydlarni, niósł 5-cio galonowy dzban z olejkiem mirbanowym; widocznie po drodze rozpryskał trochę płynu na swe spodnie, gdyż naraz zachwiał się i upadł (collaps), rozpryskując jeszcze więcej płynu na siebie; z komunikatu tego jest jasnym, że posłano tego robotnika w takim stanie, w jakim się znajdował (a więc nie zdjąwszy z niego uprzednio zmoczonego nitrobenzenem ubrania) do szpitala — tak że nie dziw, że w taki sposób stan jego stał się groźnym: leżał on bez przytomności i wolno, nieregularnie oddychał, choć serce jego funkcjonowało bez zarzutu; źrenice jego zmniejszyły się nienormalnie i przestały reagować; skóra jego przyjęła ciemne, szaro-niebieskie zabarwienie; odciągnięta z weny z ramienia krew była koloru czekoladowego; następnie zaczęło mu braknąć powietrza, oddech jego stawał się coraz więcej nieregularnym i płytkim, lecz działanie serca jego było prawidłowe aż do samej śmierci, która nastąpiła w godzinę po przybyciu do szpitala.

Dwunitrobenzen (meta) jest ciałem stałym, które jednakowoż ulatnia się powoli przy temperaturze pokojowej. Według ogólnej opinii jest on jednym z najmniejbezpiecznych związków, stosowanych przy fabrykacji barwników; to nie znaczy, by był więcej trującym od mononitrobenzenu, lecz że dzięki wymogom fabrykacji robotnicy zmuszeni są do bezpośredniego stykania się z nim znacznie więcej; dlatego też należy ten dział fabrykacji poddawać ściślejszej kontroli. — Objawy ostrego zatrucia są te same, jak przy zatruciu nitrobenzenem, lecz przyjmują więcej przewlekłą formę. Anglicy i Niemcy mieli możliwość obserwowania takiej formy między robotnikami fabryk wyrabiających „roburit“, środek wybuchowy, szeroko przed wojną stosowany, a składający się z dwunitrobenzenu i azotanu amonowego. — Prosser White opisuje wypadek złośliwej anemii u robotników, pracujących z dwu-

nitrobenzenem: ciemno-żółta skóra, żółta białkówka, częściowe omdlenie, zwiątzałe mięśnie, przytępiona wrażliwość, częściowy paraliż rąk, zaburzenia wzrokowe. — Roxburgh z Manchesteru opowiada o objawie, zaobserwowanym jako zjawisko wtórne przy zatruciu dwunitrobenzenem u 2 robotników, a polegającym na bezwładnym chodzie, przypominającym chód ludzi pijanych. — Röhl był świadkiem 60 wypadków zatrucia dwunitrobenzenem w fabryce roboritu w Witten: robotnicy ci schudli i osłabli, skóra ich stała się brudno-żółtą, puls słaby, śledziona powiększona; następowały zawroty głowy, ograniczone pole widzenia, zaburzenie czucia, głównie uczucie zimna i ciężaru w nogach; w najgorszym wypadku krew zabarwiona była na kolor czekoladowy.

W amerykańskich fabrykach barwników dwunitrobenzen, czyli t. zw. „DNB“ przeraża bardzo robotników; często jest on jedyną substancją, która wywołuje prawdziwą panikę. Przy zatruciu dwunitrobenzenem daje się zauważyć znacznie większe wyczerpanie, większe osłabienie serca, niż przy zatruciu aniliną — a skutki takiego ostrego ataku trwają znacznie dłużej, przewlekając się czasami dniami i tygodniami; anemja jest bardzo złośliwą i długotrwałą. Ostre zatrucie od jednorazowej dawki należy do wyjątków i jest zazwyczaj skutkiem jakiegoś wypadku: w pewnej instalacji 16 robotników się potruło — z nich wielu leżało przez 6—8 godzin bez przytomności, a jeden dostawał konwulsji w przerwach 12-to godzinnych; robotnicy ci usuwali cegły i krokwie w starym pomieszczeniu, w którym swego czasu fabrykowano DNB.

Niebezpieczeństwo powstaje nie tylko przy fabrykacji DNB, lecz także przy zastosowaniu go jako środka przejściowego, szczególnie dla redukcji na m-nitroanilinę lub m-fenylendwuwaminę. Przedtem spuszczano DNB do otwartych panewi, na których się zestalał, a robotnikom polecano rozbijanie stwardniałej masy i wrzucanie rozbitych kawałków łopatom do wózków; wskutek tego zdarzały się częste wypadki zatrucia. Robotnik pewien pracował 9 dni w otwartej szopie, rozbijając i wrzucając łopata rozbite kawałki DNB do wózka; na 9 dzień dostał on silnego jednostronnego bólu głowy, a potem takiego zawrotu głowy, że musiał iść do domu; następnego dnia powrócił do pracy, lecz po krótkiej chwili silnie zaniemógł i posiniał; posłano go do domu — wobec jednak tego, że sinica trwała, posłała go dyrekcja fabryki do szpitala, gdzie w ciągu tygodnia był wciąż jeszcze siny. Innego robotnika z tego samego oddziału musiano posłać do szpitala po jednodniowej tylko pracy. — Ostatnio ten sposób operowania DNB ogólnie zarzucono ze względu na ujemne działanie na robotników; obecnie zazwyczaj zmielony DNB spotyka się ze strumieniem zimnej wody, który go granuluje. Tem nie mniej, właśnie przetrzucanie zgranulowanego materiału łopata działa odrętwiająco, gdyż robotnik jest wystawiony na opary, wystarczające do zatrucia go. Skonstatowano w jednej wytwórni, przed wprowadzeniem metody granulowania (pelleting), że 50% wszystkich wypadków chorób przypadało na oddział DNB, aczkolwiek liczba ta wynosiła 24 osób z ogólnej liczby 1500. Według danych statystycznych, niezdolność do pracy trwała w 27 wypadkach ostrego zatrucia DNB wśród robotników, rozbijających, przesiewających i płóczących DNB, 1—12 dni.

Nitrotolueny: orto- i para-mononitrotoluen ($C_6H_4CH_3NO_2$) są stosowane do fabrykacji ważnych produktów przejściowych: o- i p-toluidyny, przez redukcję. Podczas wojny fabrykowano dwunitrotoluen ($C_6H_3CH_3(NO_2)_2$) jako

produkt przejściowy dla produkcji trójnitrotolenu, czyli t. zw. „TNT“; przy fabrykacji barwników stosuje się go dla przyrządzania toluylenodwuaminy. Według Damblyffa i Jaffego o-związek jest więcej trującym z obu mononitrotoluenów, przynajmniej dla zwierząt — lecz ani o-, ani p-związek nie jest tak trującym, jak mononitrobenzen; działają one wolniej i widocznie tylko na wrażliwe indywidua; wiele jednak osób może operować nimi nawet bezkarnie; absorbują się one przez skórę, a u osób wrażliwych wywołują one objawy, podobne do takowych przy otruciu mononitrobenzenem. Zieger twierdzi, że patologia i objawy zatrucia mono- i dwunitrotoluenem są te same: powiększenie i wrażliwość wątroby, cyjanoza (sinica), zaburzenia żołądkowe, bolesne i niedostateczne oddawanie moczu, rozkład czerwonych ciałek krwi, methemoglobina oraz objawy, wskazujące zamieranie wskutek braku tlenu. Znany jest typowy wypadek sinicy (cyjanozy) z brakiem oddechu i bólem głowy, jaki się zdarzył z robotnikiem, wysłanym do zbiornika, zawierającego mononitrotoluen, a co do którego myślano, że jest zupełnie próżny.

Francuska komisja broni trującej znalazła, że DNT jest trującym dla zwierząt, przyczem doza śmiertelna wynosi 0,5 g pro 1 kg ich wagi. Odnotowano znaczny wpływ na nerki i wątrobę. Zdaje się, że DNT różni się w swem działaniu od TNT w rozmaity sposób: Damblyff cytuje Ziegera, twierdzącego, że DNT działa na oczy, wywołując u robotników żyłne przekrwienie siatkówki i tarczy wzrokowej; wypadki wielokrotnego zapalenia nerwu ocznego, zanotowane u robotników DNT, różnią się bardzo od obserwowanego jako rezultat działania TNT. Np. Hamilton i Nixon podają następującą historję ciekawego wypadku ze starszym robotnikiem, w wieku lat 39, zawsze dotąd zdrowym i nie mającym poza sobą żadnej historii z rodzinną idjosynkrazją, alkoholizmem lub chorobą weneryczną: pracował on przez 2 lata w kontakcie z DNT; w końcu pierwszego roku poczuł on odrętwienie i klucie w nogach, które po upływie 5 miesięcy rozpostarło się aż do kolan; nie był to jeszcze ból, lecz uczucie jakby klucia prądu elektrycznego; na zmianę wysłano go do innej roboty, podczas której wydobrał — lecz gdy powrócił do dawnej pracy, odrętwienie w nogach i goleniach zwiększyło się; następnie wzrok jego zaczął słabnąć a badanie wykazało 20/40 w prawem i 20/70 w lewem oku; skonstatowano lekką sinicę, anemię i odrętwienie końców palców; po upływie 4 miesięcy wzrok jego osłabł na tyle, że musiał on fabrykę opuścić. Po pewnym czasie sprawozdawcy znaleźli u niego wzrok 6/200 w każdym oku: robotnik mógł co prawda sam drogę znaleźć, lecz nie mógł już ludzi rozpoznawać; jego warunki fizyczne pozostały praktycznie normalnymi, za wyjątkiem straty 8 funtów wagi; oprócz tego skarżył się na brak siły; badanie głębi oka wykazało dobrze rozwiniętą atrofię, z bladą tarczą, z pewnem obrzmieniem żył i skurczeniem tętnic. Uczucie drgania i wrażliwość spojenia w zębach zostały utracone; dotyk był nadwyrężony, lecz nie bolesny — natomiast było nadwrażenie uczucia dotyku w palcach, uczucie spojenia w goleniach, ale nie w rękach, było nadwyrężone; skarżył się na szarpanie i targanie mięśni goleniowych, jakby od uderzenia elektrycznego; jedynym porażonym refleksem był odruch kolanowy, który się zmniejszył. Robotnik stał się anemicznym, ilość czerwonych ciałek krwi wynosiła 4.900.000, hemoglobina była 80%, białych ciałek było 8000, przy normalnej liczbie zróżniczkowania. Wkońcu robotnik wydobrał, pocąc się usilnie, a w 10 miesięcy później miał 20/40

wzroku w prawem i 20/60 w lewym oku. — Inny robotnik z tej samej wytwórni opuścił ją w końcu półroka z powodu odrętwienia nóg i obrzmienia na tyle, że nie mógł wkładać swych butów. Dwóch innych robotników uskarżało się na odrętwienie nóg, ze świerzbieniem, trudnością w chodzeniu i bólem głowy.

Koelsch z Niemiec i eksperci francuskiej komisji broni trującej twierdzą, że otrucia, doznawane w związku z fabrykacją DNT, nie są spowodowane DNT samym, lecz tetranitrometanem i być może pewnymi izomerami DNT i TNT; czyste substancje są według nich bardzo mało trującymi. Naturalnie prawdą jest, że najgorszym miejscem w oddziale dla nitrowania DNT jest centrifuga dla oddzielania DNT od innych produktów nitracji — a robotnicy, zajęci tą pracą, mniemają, że oleisty płyn, oddzielany i odrzucany, jest źródłem takich wypadków zatrucia.

Działanie trójnitrotoluenu zostało podczas wojny dokładnie zbadane: jest to wolno działająca trucizna, wywierająca wpływ na $\frac{1}{3}$ ludzi, wystawionych na jego działanie. Uszkodzenie szpiku kostnego powoduje znaczne niszczenie czerwonych ciałek krwi i w rezultacie rozwija się krwiopochodna żółtaczka. Wśród robotników angielskiej fabryki amunicji było znanych 360 wypadków złośliwej żółtaczki z powodu zatrucia TNT, przy 96 wypadkach śmierci. Znacznie rzadziej rozwija się anemja bezpostaciowa w krańcowej formie, bez typowej degeneracji wątroby. Obie formy znaleziono także w amerykańskich fabrykach amunicji.

Tronitrotoluenu nie stosuje się przy fabrykacji barwników i jest on tylko ważnym ze względu na sposób działania, który został na tyle dokładnie przestudjowany, że literatura zatruc TNT może służyć nam jako przewodnik do zrozumienia działania podobnych związków, stosowanych przy fabrykacji barwników.

Nitronaftaleny ($C_{10}H_7NO_2$, $C_{10}H_6(NO_2)_2$ etc.). Niemieccy badacze, Silex i inni, znaleźli, że nitronaftaleny działają na oczy; działają one stopniowo i bezboleśnie, samo zaś działanie polega na tworzeniu bardzo małych przezroczystych pęcherzyków na rogówce, które zachmurzają ją i osłabiają wzrok. Z punktu widzenia fabrycznego ciała te są praktycznie nieszkodliwe, ponieważ posiadają małą lotność i słabą rozpuszczalność. — Röhl znalazł, że mógł on wytworzyć w zwierzętach methemoglobinę zapomocą nitronaftalenu.

Anizol ($C_6H_5OCH_3$). Anizol jest fenolem z grupą metylową, zastępującą wodór w grupie hydroksylowej.

o-Nitroanizol jest ciemno-brunatnym płynem, o ostrym przejmującym zapachu. Damblerff spowodował śmierć królika, z krwotokiem w płucach, przez wtarcie w jego skórę ilości, wynoszącej 0,5 g na 1 kg, jego wagi. Trójnitroanizol stosowali Niemcy podczas wojny też jako środek wybuchowy; ostatnio wspomniano o nim między związkami, studjowanymi przez Koelscha przy jego badaniu trucizn amunicyjnych; wspomniany badacz znalazł, że związek ten nie wywołuje zdaje się ogólnych objawów, lecz działa na skórę, na co praktycznie wszyscy robotnicy są wrażliwi. Przy wystawieniu na działanie tego związku w ciągu kilku godzin otrzymano wysypkę, która szybko rozeszła się po całym ciele i wywołała bardzo bolesne obrzmienie oczu, obrzmienie gruczołów limfatycznych, obrzęk skóry, zewnętrzne wrzody i wtórne objawy ostrego zapalenia.

Francuzka komisja trucizn amunicyjnych znalazła, że dwunitroanizol jest jednym z najgorszych związków trujących, wypróbowanych na zwierzętach.

Dwunitrofenol ($C_6H_3OH(NO_2)_2$). Zanim opuścimy ten dział związków nitrowych, musimy koniecznie wspomnieć o jednym z nich, który się stosuje przy fabrykacji barwników w bardzo poważnych ilościach; jest nim dwunitrofenol, działanie fizjologiczne którego różni się bardzo radykalnie od działania wszystkich znanych nitropochodnych z pierścieniem benzenowym. Podczas wojny fabrykowano go na wielką skalę w Francji, gdyż wchodził on w skład mieszaniny, stosowanej do ładowania bardzo wybuchowych bomb — olbrzymi zaś materiał doświadczalny ludzki, zbadany w francuskich instalacjach amunicyjnych, wykazał, jakie zadziwiające własności posiada związek ten. Interesujący nas związek jest fenolem z 2 grupami nitrowymi w położeniach 2 i 4, czyli t. zw. „dwunitrofenol 1-2-4”. Metoda fabrykacji, stosowana we Francji i w 2 amerykańskich wytwórniach, fabrykujących produkt ten dla Francji, zaczyna się od monochlorobenzenu, który się nitruje na dwunitrochlorobenzen; wodorotlenek wapnia lub sodu pozbawia chlor miejsca i zostaje potem usunięty jako rozpuszczalny chlorek zapomocą kwasu solnego, pozostawiając dwunitrofenol. Ostatni stosowano razem z trójnitrofenolem, czyli kwasem pikrynowym, zazwyczaj w stosunku 40 DNP na 60 TNP. — Francuzi nie spodziewali się bynajmniej, że będą mieli jakiegokolwiek poważne kłopoty z zatruciami przy tej fabrykacji: będąc dobrze obeznanymi z kwasem pikrynowym, przypuszczali, że DNP będzie do niego bardzo podobnym; tymczasem tyle chorób rozwinęło się przy pracy z dwunitrofenolem i wystawianiu robotników na działanie jego pary i pyłu, że rząd zadysponował przeprowadzenie dokładnych badań działania tego związku; rezultaty tych badań, razem z raportami klinicznymi o aktualnych wypadkach zatrucia, zostały opublikowane przez Rogera G. Perkinsa z Western Reserve University, konsultanta-hygienistę w United States Public Health Service. — W publikacjach tych opisane są 3 odmiany otruc:

1. Pierwsza, łagodna, służy jako ostrzeżenie dla lekarza, aby zawczasu usunął robotnika od niebezpiecznej pracy; w tem stadium podtruty uskarża się na utratę apetytu, mdłości, czasami wymioty, kolki i biegunkę; daje się zauważyć ogólne osłabienie, z bólem głowy i zawrotem takowej, oraz umiarkowanym poceniem się, głównie w nocy; język jest biały i obłożony; poszkodowany traci na wadze; uryna jego wykazuje obecność produktu redukcyjnego, 1-amido-2-nitro-4-fenolu, która to próba polega na wykazaniu absorpcji dwunitrofenolu.

2. Druga forma jest ostrem zatruciem, które następuje po formie, tykoko opisanej: atak następuje nagle; poszkodowany uskarża się na nadzwyczajne znużenie członków, bolesne skrępowanie podstawy klatki piersiowej i palące pragnienie; twarz jego jest błądą, z oznakami słabej cjanozy na wargach; robotnik poci się obficie i wykazuje wzburzenie i niepokój, które są bardzo charakterystyczne; innym bardzo charakterystycznym znakiem jest krótki, trudny oddech, przy wielkiej trudności wdychania — podczas gdy przy ataku astmatycznym wydychanie jest trudniejszym; daje się dalej zauważyć lekkie podniesienie temperatury, puls jednak jest regularny i płuca zazwyczaj czyste; stanowcze zmniejszenie się ilości uryny, a reakcja wykrywania owego produktu redukcyjnego, znana pod nazwą: „reakcji Derriena”, wzrasta w intensywności. Usunięcie z fabryki, z leczeniem wycieczkowym, powoduje zazwyczaj zwiększenie się ilości oddawanego moczu i szybki po-

wrót do zdrowia — lecz po ataku nie następuje uodpornienie — a dlatego nad robotnikiem takim należy specjalnie czuwać.

3. Trzecią formą jest otrucie piorunujące: ma to miejsce specjalnie pomiędzy alkoholikami lub osobami z nerkowemi i wątrobianemi dolegliwościami; następuje śmierć w ciągu kilku godzin; atak jest raptowny, następuje słabość, często przy silnych kolkach lub bieguncce; w ciągu kilku godzin gorączka podnosi się do lub nawet ponad 40°C (104°F), następują obfite poty, zabarwiająca skórę na złoto, nawet ponad części, wystawione na działanie tego związku; silne pragnienie, skurczone źrenice, wystraszenie i podniecenie, niekiedy zaś częściowe lub ogólne konwulsje; następuje utrata przytomności, zamroczenie świadomości i śmierć w ciągu kilku godzin. Jest to kliniczny obraz śmiertelnego wypadku uremji. — Objawy w poważnych wypadkach, które się poprawiają, są z początku takie same, lecz nazajutrz lub na trzeci dzień wykazują znaczne polepszenie z szybkim powrotem do zdrowia.

W literaturze spotykamy kilka wypadków, rozwijających się u robotnika na drodze jego powrotnej do domu z szaloną szybkością: tak np. znaleziono robotnika na drodze do domu z trudnością oddychającego, pokrytego potem, z temperaturą $41\text{--}43^{\circ}\text{C}$ ($105,8\text{--}109,4^{\circ}\text{F}$); umarł on, zanim można mu było czemkolwiek pomóc. — Czasami zdarza się podnoszenie temperatury nawet po śmierci o kilka stopni. Mocz, spuszczonej zapomocą kateteru, wykazuje intensywną reakcję *Derrien'a*.

Z własnej praktyki mogę zakomunikować, że dwunitrofenol jest w pracy już przez to nieprzyjemny, że się w stanie suchym kurzy i zabarwia intensywnie na złoto zarówno bieliznę, jak i skórę człowieka; o ile plamy z bielizny dają się łatwo usunąć, o tyle zabarwienie skóry jest bardzo trwałe i tylko kilkakrotne mycie rąk zapomocą wapna chlorowanego usuwa takowe. — Co się tyczy działania fizjologicznego, to dwunitrofenol wywołuje silne bóle głowy, szczególnie u ludzi, skłonnych do migreny, przyczem działa w tym wypadku nie tylko para podegrzanego produktu, lecz nawet i pył takowego w stanie suchym. W wypadkach podtrucia uryna zabarwia się na ciemno-brunatno. — Miałem następujący wypadek z jednym robotnikiem przy fabrykacji czerni siarkowej z dwunitrofenolu; było to latem, 3 lata temu: robotnik rozsypał, przy ładowaniu kotła dwunitrofenolem, część produktu na kocioł, a po skończonem ładowaniu i zamknięciu wjazdu zapomniiał zmieść rozsypany produkt z kotła; po upływie jakiejś godziny, gdy kocioł już się nagrzał od reakcji, będącej w pełni, rozsypany dwunitrofenol zaczął widać parować, gdyż naraz zauważyłem, że się mój robotnik zachwiał i począł się zsuwać z pomostu, na którym stał tuż przed kotłem; zdążyłem go jednak z drugim robotnikiem wczas podchwycić, wynieść z wylówni barwników na podwórze fabryczne i położyć na trawie: robotnik znajdował się w stanie zamroczenia; kolor twarzy jego był sino-błady, wargi sine, paznogie u rąk — również; przez szczelnie zamknięte usta sączyła się krwista piana, a całe ciało jego podlegało wstrząsom konwulsji. Zanim pogotowie ratunkowe przyjechało, zdążyłem rozpiąć mu ubranie, otworzyć usta i zastosować sztuczny oddech; po przywołaniu go do przytomności dałem mu trochę mleka, które początkowo połknął, lecz potem natychmiast zrzucił. O samym wypadku robotnik wspomniany nie zdawał sobie zupełnie sprawy; przez kilka dni był jakby zamroczony, siność warg, a szczególnie paznogi długi czas nie ustępowała, język miał mocno obłożony; uskarżał się na silny ból głowy i pocit

się obficie, szczególnie w nocy; uryna jego była zabarwiona na ciemnobrunatno. Po tygodniu powrócił do pracy — lecz powierzyłem mu oczywiście już inną robotę.

Być może najciekawszą cechą pośmiertnego badania jest to, że przy sekcji nie znajduje się zazwyczaj żadnych charakterystycznych urazów; może być obrzęk płuc, czasami tłuszczowy przerost wątroby, lecz mikroskopowe urazy wątroby i komórek nerkowych są niestałe.

Badacze francuzcy stwierdzili, że działanie dwunitrofenolu 1-2-4 jest bardzo specyficzne.

Zadnego z wyżej wspomnianych objawów nie wywołuje o- lub m-mononitrofenol, podczas gdy p-związek, wywołujący podobne objawy, czyni to tylko przy poważnych dawkach i przy tem przemijająco. — To samo dotyczy izomeru dwunitrofenolu 1-3-4. Inne izomery wywołują odmienne skutki, powodując tworzenie methemoglobiny.

Dwunitrofenol 1-2-4 jest trucizną specyficzną, powodującą u wszystkich zwierząt ciepłokrwistych nadmiar promieniowania ciepła, przy postępowem podnoszeniu się temperatury, która może dojść przy śmierci do 40° C (113° F). Podstawą tego zjawiska jest skutek spalania komórek, utleniania, które nie ma żadnej łączności z pracą mięśni, ani z działaniem jakiegokolwiek specjalnego organu, ani z podniecaniem systemu nerwowego, jakie spotyka się właśnie u zwierząt zimnokrwistych.

Anilina i inne związki aminowe.

Objawy zatruc amidopochodnemi z pierścieniem benzenowym są mniej poważne od spowodowanych pochodnemi nitrowemi: podczas gdy cyjanoza (sinica) przy zatruciu związkiem amidowym jest głębszą, nie towarzyszy jej jednak ciężki upadek ducha, który wynika przy zatruciu związkiem nitrowym. Wypadek zatrucia dwunitrobenzenem nie wykazuje tak alarmującego zabarwienia, jak zatrucie aniliną, lecz objawy, obejmujące centralny system nerwowy, zmiany w pulsie, oddechu i temperaturze, są znacznie poważniejsze; powrót do zdrowia jest również powolniejszy.

Wprawdzie typowy wypadek zatrucia *aniliną* czyni robotnika niezdolnym do pracy nie dłużej, jak na jakie 1—2 dni, lecz jest to jeszcze pytanie, czy można mu pozwolić powrócić do pracy, dopóki badanie krwi nie wykaże, że jego hemoglobina jest w porządku; tymczasem po zatruciu dwunitrobenzenem robotnik zazwyczaj choruje 2 tygodnie i dłużej.

Typowy wypadek zatrucia aniliną, wybrany na chybił-trafił z liczby wielu podobnych wypadków, przedstawia się następująco: irlandzki monter rurowy, dosyć wielki pijak, pracował w ciągu 2-eh tygodni w anilinowym oddziale redukcyjnym, otrzymując coraz to inną pracę i to w bezpośredniej styczności z aparatem, zanieczyszczonym aniliną; wracał on do domu słaby i zmęczony, skarżąc się na ciężkie opary w wytwórni; żona jego twierdziła, że twarz jego wyglądała szara, a oczy — nienaturalnie; nie skarżył się on na jakieś specjalne bóle, lecz odczuwał ogólną słabość; na 15-tą noc stracił przytomność i został zabrany do szpitala. Komunikat szpitalny głosił: skóra na całym ciele stalowo-szarego koloru; twarz, skóra głowy i ręce — niebieskie; bez przytomności; źrenice normalne; białkówka żółta; oddech trochę zmęczony; 30 do 39; temperatura 38,2°C, (97,2°F); puls 130—140, płytki; płuca normalne; serce normalne w wielkości i dźwięku; brzuch normalny;

hemoglobina 75%; uryna ciemn-brunatna; białko; 2 razy wymiotował pierwszego dnia, — następnego jego umysł był jasny, puls dobry, lecz wciąż szybki, 112; oddech 29; temperatura 38,6°C, (98,4°F); nieobecność białka w moczu. Siódmego dnia można go było zwolnić ze szpitala, lecz był on i na 10-ty dzień jeszcze słaby, a białkówka jego była wciąż jeszcze żółta.

Poważniejsze otrucie daje w skutkach intensyfikację wszystkich tych objawów. D. 24 lipca 1915 r. robotnik, zajęty w fabryce doświadczalnej i wystawiony na działanie pary anilinowej, dostał mocnego zamroczenia świadomości; oddech jego był chrapiący, a puls — nieregularny i bardzo licheski; dostał on takiej cyjanozy (sinicy), że skóra jego na całym ciele była koloru ciemno-śliwkowego; owego dnia o 7-mej rano poszedł on do roboty, czując się zupełnie zdrowym; według otrzymanych wiadomości został on wystawiony na działanie pary anilinowej na przeciąg 1 godziny i 40 minut, zanim zaczął odczuwać jakieś objawy niepokoję: z początku poczuł pulsowanie w głowie i wzrastające mdłości, co do których myślał, że są one spowodowane gorącą pogodą i źle wentylovanym pomieszczeniem; następnie odczuł palpitację serca i silny ból głowy, wzrastający w intensywności, — wreszcie zawrót głowy; wtedy powiedział: „czuję, jak gdybym stał przez dłuższy czas na głowie, i jakgdyby każda uncja krwi mojej wlewała się do mego mózgu“; zawrót głowy wzrastał, — wreszcie stracił przytomność w jakie 45 minut po zauważeniu pierwszych objawów zatrucia. Drugi robotnik podniósł go i zawiózł do szpitala, gdzie mu zastosowano wdychanie tlenu dla przyspieszenia działalności serca, — jednak z małym skutkiem; sinica trwała, działalność serca była bardzo słabą i pozostała takąż w ciągu przeszło 16 godzin: przytomności nie odzyskał aż do 25 lipca zrana, — a więc leżał całe 22 godziny bez przytomności. — Próbką uryny, wydobyta zapomocą kate-teru, nie wykryła niczego, — dopiero drugie badanie, po upływie 18 godzin, wykazało, że uryna jest mętną, o c. g. 1,022, — były również ślady białka, przy nieobecności cukru; obecność hemoglobiny została wykrytą zapomocą próby Hellera i próby terpentyno-gwajakolowej Schönbaina-Almena a krwiomocz ten trwał 5 dni. — Początkowo wykonane badanie krwi dało normalne dane pod każdym względem, za wyjątkiem przeważania kwasochłonnych białych ciałek krwi, — lecz w 4 dni później czerwone ciała krwi były kropkowane i widoczna była pewna nieprawidłowość w wielkości i w kształcie komórek; hemoglobina była wtedy 75% (Sahli). — Pacjent cierpiał na silny ból głowy w ciągu 5 dni i skarżył się jeszcze przynajmniej przez 2 tygodnie na słabość i wyczerpanie, — poczem powoli stan jego zdrowia zaczął się polepszać.

Friedländer donosi z miejskiego szpitala dla obłąkanych we Frankfurcie nad Menem o wypadku ostrego szału warjackiego z robotnikiem, który zdejmował rurę kauczukową, prowadzącą do naczynia z aniliną, — przyczem opryskało mu twarz i usta, a nawet wpadło mu do ust trochę aniliny, którą połknął; po upływie jakichś 4 godzin dostał napadu szału; odwieziono go do szpitala w kaftanie bezpieczeństwa w stanie silnej cyjanozy; obłąd jego trwał do następnego dnia, a wtedy wrócił do duchowej równowagi, choć był nieco podnieconym; na trzeci dzień był jeszcze podrażniony i niespokojny, serce jego jeszcze słabe i szybkie, lecz sinica zniknęła, — a na czwarty dzień był on duchowo już zupełnie zdrowym. — Podobną historję spotykamy w amerykańskiej fabryce barwników: robotnik zaopatrywał rury i montował rurę pod sufitem tuż nad reduktorem anilinowym; nagle dostał obłądu

i zaczął biegać jak wściekły po wytwórni; szal jego trwał 6 godzin, zanim przyszedł do siebie. Ten wypadek uważano jako zatrucie parą anilinową, lecz wydaje się możliwym, że para wodna z reduktorów, unosząca w sobie trochę aniliny, stopniowo namoczyła sufit pomieszczenia, — robotnik, pracujący pod sufitem, zanieczyszczył sobie przy tej pracy ręce i w ten sposób się zatrul. — O podobnym wypadku donoszą z pewnej amerykańskiej wytwórni: starszy robotnik uległ działaniu ciężkich oparów aniliny: posłano go do szpitala fabrycznego i zastosowano inhalację tlenu, — mimo to dostał on napadu szału i odzyskał rozum dopiero nazajutrz.

W Ameryce stwierdzono, że robotnicy, wystawieni przez czas dłuższy na działanie ciężkich oparów aniliny, stają się gniewni, przykrzy w obcowaniu i niezdatni do całodziennej pracy; tracą oni apetyt i skarżą się na częste bóle głowy.

W literaturze niemieckiej są częste wzmianki o zaburzeniach wzroku z powodu zatrucia aniliną, — natomiast w literaturze amerykańskiej niema żadnych wzmianek o takich komplikacjach. W artykule Senna jest wzmianka o poważnej chorobie oczu u farbiarzy w pewnej szwajcarskiej fabryce: polegała ona na rozluźnieniu nabłonka rogówki z zapaleniem, zachmurzeniem, odbarwieniem i z tego powodu utratą wzroku; miało to mieć miejsce z robotnikami, przyrządzającymi w kadziach roztwór dla czerni anilinowej, który zasadniczo jest mieszaniną aniliny z kwasem solnym: Senn przypisywał to działaniu produktów utlenienia aniliny, chinonów, które powodują silne bóle oczu, dzięki czemu robotnicy mocno je przecierają, odłączając komórki powierzchniowe i wystawiając rogówkę na dalsze wypalanie (kauteryzację).

Toluidyny ($C_6H_4CH_3NH_2$). Niektórzy uważają, że toluidyny, o- i p-związki, są więcej trującymi od aniliny. Posner i Liebreich twierdzą, że surowa anilina jest więcej trującą od czystej, z powodu właśnie obecności toluidyn; v. Jaksch jest tego samego zdania. Treitenfeld twierdzi, że działają one jak anilina, mając ten sam wpływ na centralny system nerwowy, lecz wywołują rzadziej cyjanozę; natomiast w wypadku, opisanym przez Stracka, robotnik był nie tylko zamroczony w ciągu 24 godzin, lecz tak głęboko zcyjanozowany, że prawie czarny. Rambouseck twierdzi, że toluidyny działają jak anilina, lecz mają silniejszy wpływ na system moczowy, powodując utajenie moczu (strangury, lub krwiomocz (hematuria) w większym stopniu, niż czyni to anilina. I Kessler, z „The Anilin Produkts Co.“, zgadza się z tą opinią; utajenie moczu (strangury) jest odnotowane i przez Friedländera, przy zatruciu toluidyną.

Gibbs i Hare zbadali wszystkie 3 izomery toluidyny: o-, m- i p-związki, na zwierzętach i znaleźli, że wszystkie niszczą czerwone ciała krwi, obniżają temperaturę i powodują odrętwianie sznura pacierzowego. Dozą zgubną na 1 kg. wagi jest: 0,1 g dla p-, 0,125 g dla m- i 0,208 g dla o-związku. Meta-związku nie stosuje się przy fabrykacji barwników. Większość Amerykan, którzy mieli praktyczne doświadczenia z p- i o-związkiem, potwierdzają wyniki Gibbsa i Harrego, że związek para- jest więcej trującym od orto-, aczkolwiek jest ciałem krystalicznym, wtedy gdy orto- jest ciałem oleistym; jednakowoż pewien fabryczny lekarz mniema, że orto-związek jest wyraźnie więcej trującym od para-związku, gdyż łatwiej daje się absorbować. W rozmaitych większych instalacjach twierdzą, że toluidyny wywołują więcej kłopotów niż para anilinowa, bynajmniej nie dlatego, że są więcej trującymi, lecz dlatego, że przy fabrykacji aniliny niema operacji, chyba za

wyjątkiem reperacji aparatów lub czyszczenia takowych, która by tak znie-
 wała do wystawiania się na działanie oparów i na sam kontakt, jak cen-
 tryfugowanie lub t. zw. „przędzenie“ (spinning) obu toluidyn. Robotnik,
 który miał wypadek chronicznego zatrucia p-toluidyną, z ostrem podrażnie-
 niem, został swego czasu przysłany do kliniki chorób zawodowych „Massa-
 chusetts General Hospital“. Został on otruty oparami przy stapianiu siarki
 z p-toluidyną, w celu otrzymania primuliny; wykazywał on objawy typo-
 wego chronicznego zatrucia, przyczem przy wykonywaniu wysiłku fizycz-
 nego brakło mu bardzo tchu. Duża wytwórnia komunikowała również o 7
 wypadkach zatrucia w ciągu krótkiego czasu w oddziale badawczym z ro-
 botnikami, którzy oddzielali o-toluidynę od para-związku.

Nawet ostry obłęd może się rozwinąć jako rezultat zatrucia toluidyną.
 Jeden wypadek, który cytuje Friedländer, zdarzył się z robotnikiem, któ-
 remu powierzono reperację pompy toluidynowej i który opryskał sobie tro-
 chę twarz i piersi; robotnik wspomniany nie zdjął z siebie zmoczonego
 ubrania, a w 2 godziny później znaleziono go na podłodze jakby śpiącym;
 gdy go zbudzono dostał ataku obłędu i musiano go zabrać do przytułku;
 tutaj skonstatowano cyjanozę, szybki i utrudniony oddech, puls bardzo niere-
 gularny, chód chwiejny; pacjent ten znajdował się w stanie szału z konwul-
 sjami w ciągu 14 godzin, a umysł jego stał się zupełnie jasnym dopiero na
 trzeci dzień; zatrucie to wpłynęło również na drogi moczowe, gdyż pierw-
 szego dnia miał pacjent wielką trudność i bolesność oddawania moczu,
 w ilości zaledwie 100 cm; taki stan trwał przez pewien czas i dopiero na
 9-ty dzień ilość oddanego moczu osiągnęła 1000 cm; w moczu obecne było
 białko, lecz nie było tam krwi; robotnik znajdował się w szpitalu w ciągu
 3 tygodni.

Starck opowiada o innym, bardzo zadziwiającym wypadku; robotnik
 pewien zamoczył swe ubranie przy manipulowaniu mieszaniną toluidyn
 w otwartem naczyniu; pomoc lekarską okazano mu dopiero w 24 godziny
 po wypadku, tak, że trucizna miała dość obszerne pole do działania; robo-
 tnik pracował w nocnej zmianie, którą ukończył o 7-mej rano; już o 5-tej
 rano zaczął on odczuwać skutki zatrucia, a o 2-giej stracił przytomność,
 o 6-tej wieczorem leżał w silnem zamroczeniu, zupełnie nieruchomy, z na-
 wpół otwartymi oczami, ustami szczelnie zamkniętymi i z małą pianą na
 wargach. NB! zatruty znajdował się wciąż w swem zmoczonem ubraniu,
 a jako lekarstwo dawano mu koniak. Nazajutrz dostał on silnej cyjanozy:
 wargi jego i usta były prawie czarne, sam zaś drżał na całym ciele, lecz był
 przytomny i uskarżał się na silny ból głowy; puls jego był słaby, oddech
 powolny i utrudniony, a wydech jego czuć było mocno aniliną, jego od-
 chody — również; miał on wielką trudność oddawania moczu, który był
 krwisty i sączył się kroplami; następnie dostał ataku szału, który wraz z bo-
 lami trwał do piątego dnia, — lecz mocz jego pozostał krwistym aż do 10
 dnia; chory odczuwał ucisk w brzuchu, wielkie pragnienie i wstręt do je-
 dzenia; po zniknięciu wszystkich objawów pozostała wyraźna słabość; ro-
 botnik był niezdolny do pracy w ciągu 5 tygodni. Wypadek ten bez wąt-
 pienia bardzo się pogorszył dzięki opieszałości lekarza i złej metodzie le-
 czenia.

Ksylidyna ($C_6H_3(CH_3)_2NH_2$). Bardzo mało pisano o działaniu ksylid-
 dyn, lecz bez wątpienia są one mniej trującymi od aniliny i toluidyn.

Acetylo-p-toluidynę stosowano w pewnej wytwórni i uważano ją za trującą.

Dwuaminy ($C_6H_3(CH_3NH_2)_2$). Powszechnie znanem jest, że dwuaminy są trujące. Toluylenodwuaminę uważano przez długi czas jako typową trucizną dla krwi. Stąd *elmann* robił doświadczenia z meta-toluylenodwuaminą na psach i znalazł, że niszczy ona energicznie czerwone ciała krwi i wywołuje ostrą krwiopochodną żółtaczkę. *Draggendorff* wykrył tworzenie się methemoglobiny, niszczenie komórek wątroby i utratę przez krew jej alkaliczności; sama zaś krew stawała się brunatno-czarną.

Obie fenylenodwuaminy ($C_6H_4(NH_2)_2$), p- i m-związek, są bardzo ważnymi produktami przejściowemi przy fabrykacji barwników. Para-związek stosowano jako barwnik na włosy, dopóki nie wykryto jego niebezpiecznego działania; związek ten wciąż jeszcze stosuje się do farbowania futer pod nazwą „*Ursolu*“; wywołuje on u farbiarzy futer i kuśnierzy bardzo ostrą egzemę z puchnięciem powiek, czasami z wrzodami i „*cellulitis*“. Przy stosowaniu do farbowania włosów i wcieraniu w korzenie włosów wywołuje p-związek nie tylko zapalenie skóry, lecz ostre objawy zaburzenia nerwowego, bezsenność, zawrót głowy, słabość w nogach, nawet konwulsje epileptyczne, utratę przytomności i śmierć (*Knowles*). Według *Blaschko*, działanie rozjątrzące barwników, zawierających p-fenylenodwuaminę, a przeznaczonych do farbowania włosów i futer, jest spowodowane nie tym związkiem lecz obecnością produktu przejściowego, chinonu dwuchlorodwuaminy, który posiada znacznie więcej rozjątrzący efekt na skórę. *Olsen* przypisuje także wysypki skórne działaniu chinonu dwuchlorodwuaminy i twierdzi, że gdy proces utlenienia jest zakończony, p-fenylenodwuamina nie jest więcej dla skóry drażniącą. To zapewne tłumaczy sprzeczność opinii co do działania tego związku, gdyż są fabrykanci, którzy twierdzą, że mają dużo kłopotów z wysypkami skórnymi, są zaś i tacy, którzy mówią, że nie mają żadnych trudności z tym związkiem.

Para-fenylenodwuaminę stosuje się także jako produkt przejściowy dla barwników siarkowych. *Criegern* opisał ataki astmatyczne u robotników, pracujących z nią, a komunikaty z New York Labor Departament zawierają raporty o wypadkach egzemy, bronchitu i astmy u robotnika, który operował *Ursolem* przy farbowaniu futer.

Meta-związek stosuje się jako produkt przejściowy do brunatu *Bismarka*, *Manchesterbrown* i wielu barwników azowych; wywołuje on wysypki skórne, opary zaś jego z prasy filtrowej są uważane za przyczynę systematycznego zatrucia się. Zazwyczaj uważa się m-związek za niebezpieczniejszy od p-związku, ponieważ jednak przyrządza się go przez redukcję dwunitrobenzenu, więc jest zupełnie możliwem, że ślady niezredukowanego *DNB* mogą być odpowiedzialnemi za skutki, przypisywane m-fenylenodwuaminie.

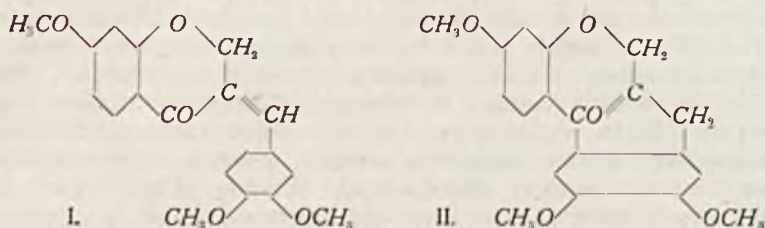
C. d. n.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

O syntezie trójmetrylo-anhydro-brazyliny. — P. PFEIFFER i H. OBERLIN. — *Ber.* 60, 2142 (1927).

Produktem wyjściowym był 3.4-dwumetoksybenzalo-7-metoksychromon (I), produkt kondensacji eteru metylowego waniliny z 7-metoksy-chromonem. Produkt ten zredukowany wodorem w obecności platyny, jako katalizatora, daje odpowiednie



połączenie benzytowe, które przy ogrzewaniu z pięciotlenkiem fosforu w roztworze benzenowym traci wodę i daje trójmetrylo-anhydrobrazylinę (II), p. t. 167—170°, która okazała się identyczną z produktem otrzymanym przez Perkina z brazyliny naturalnej zapomocą metylowania. — Część doświadczalna. — Produkt I po redukcji wodorem w obecności platyny dał trójmetoksy-benzylo-chromon (p. t. 90° z ligroiny) 0.5 g tego produktu w 25 cm³ abs. benzenu ogrzewano w ciągu godz. ze zwrotną chłodnicą, z pięciotlenkiem fosforu, po ochłodzeniu wylewa się na lód i wyciąga eterem. Po odparowaniu eteru i benzenu i przekrystalizowaniu z alkoholu otrzymujemy prawie bezbarwne igielki, p. t. 167—170° (Perkin 168—170°). Analiza: C₁₉H₁₈O₄, W kwasie siarkowym stęż. daje roztwór pomarańczowy, który po ogrzaniu okazuje żółtą fluorescencję, z kwasem azotowym stęż. daje roztwór purpurowo-czerwony.

T. S.

O nowej klasie barwników kadziowych antrachinonowych. — H. TH. BUCHERER i T. MAKI. — *Ber.* 60, 2068 (1927).

Przy ogrzewaniu amino-antrachinonów z połączeniami nitrowemi i kwasem siarkowym do 200° otrzymujemy barwniki kadziowe, z których niektóre mogą mieć praktyczne zastosowanie. Kondensacja: 11,2 g 2-aminoantrachinonu (1 mol.) i 6,2 g nitrobenzenu (1 mol.) ogrzewano z 174 cm³ stęż. kwasu siarkowego 6 godzin do 200—205° z chłodnicą powietrzną dla usunięcia pary wodnej i skroplenia nitrobenzenu. Wydzielający się bezwodnik siarkawy odprowadzono do płóeczki. Płyn po oziębieniu wiano do wody, zagotowano, przesączono na gorąco, ciasto rozcieńczono wodą, dodano ługu sodowego do reakcji słabo alkalicznej, zagotowano i przesączono. Część nierozpuszczalną w ługu zakwaszono kwasem solnym, wygotowano z wodą, przesączono, przemyto i wysuszono przy 120°. Barwnik surowy: 11,4 g.

Roztwór alkaliczny, zakwaszony kwasem solnym, daje osad brunatny, po przesączeniu i wysuszeniu przy 120° 2,2 g. — Substancja ta rozpuszcza się częściowo w alkoholu (1,4 g) i krystalizuje w postaci czerwonych kryształków, w kwasie siar-

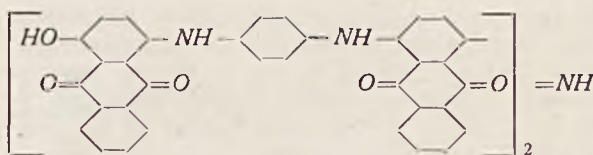
kowym rozpuszcza się w kolorze żółto-brunatnym, w ługu w kolorze fioletowym i daje każdą pomarańczowo-czerwoną. Analiza daje $C_{14}H_9O_2N$, mono-oksy, a mianowicie 1-oksy-2-aminoantrachinon.

Nierozpuszczalny w ługu barwnik surowy (12.4 g) gotowano $\frac{1}{2}$ godz. z 342 cm^3 dwumetyloaniliny, przesączono na gorąco, przemyto alkoholem i wysuszono: pozostałość 9.8 g, czarny proszek, rozpuszczalny w kwasie siarkowym na niebiesko-zielono, daje każdą żółto-brunatną i barwi bawełnę na czarno-brunatno. Rozpuszczony w alkalicznym roztworze podsiarczynu (hydrosulfitu) przy $60-65^\circ$, przesączony i znów utleniony na powietrzu po wysuszeniu przedstawiał drobnusieńki proszek. Po wygotowaniu z 60 obj. chinoliny w ciągu $\frac{1}{2}$ godz., przesączeniu, wymyciu alkoholem i suszeniu pozostałość nierozpuszczalna w chinolinie wyniosła około 6 g.

Roztwór chinolinowy oddestylowano, zadano alkoholem, przesączono, przemyto alkoholem, żeby usunąć chinolinę i wysuszono. Otrzymano 3 g proszku czarno-brunatnego, rozpuszczającego się w stęż. kwasie siarkowym ciemno-niebiesko-zielono, dającego każdą żółto-brunatną i barwiącego bawełnę słabo czerwono-brunatno z odcieniem fioletowym, który przez kwasy staje się cokolwiek czerwiejszym. Substancja topi się trudno. Analiza: $C_{34}H_{21}O_6N_3$.

Część nierozpuszczalna w chinolinie, właściwy barwnik kadziowy, jest bardzo trudno rozpuszczalny we wszystkich używanych rozpuszczalnikach i bardzo trudno topliwy. Przedstawia proszek czarny, rozpuszcza się w kwasie siarkowym stężonym na niebiesko-zielono, barwi bawełnę na czarno-brunatno silnie i kadziuje się łatwo w kolorze żółto-brunatnym. Jako zanieczyszczenie zawiera $2,09\%$ soli nieorganicznych, głównie siarczanu sodu. Analiza czystej substancji: $C_{68}H_{39}O_{11}N_5$.

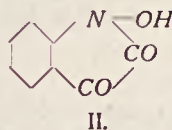
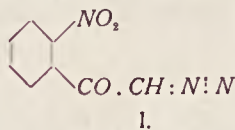
Podobne barwniki kadziowe otrzymujemy, jeżeli w powyższej syntezie nitrobenzen zamienimy *m*- lub *p*-nitraniliną. *o*-Nitrotoluen daje barwnik kadziowy, barwiący bawełnę w odcieniu żółto-brunatnym. — Barwnik kadziowy, otrzymany w podobny sposób z 1-aminoantrachinonu i nitrobenzenu barwi bawełnę na szaro-brunatno ze średnim powinowactwem, posiada wzór: $C_{68}H_{39}O_{10}N_5$. t. j.:



T. S.

O *n*-oksyizatynie z chlorku *o*-nitrobenzoilu. — F. ARNDT, B. EISTERT i W. PARTALE. — Ber. 60, 1364 (1927).

N-oksyizatynę można otrzymać gładko przez działanie chlorku *o*-nitrobenzoilu na dwuazometan, przyczem tworzy się *o*-dwaazo-*o*-nitroacetofenon (*o*-nitrobenzoylo-dwuazometan I). Produkt I przy ogrzewaniu z kwasami daje *N*-oksyizatynę II



Otrzymywanie produktu I. Roztwór 10 g chlorku *o*-nitrobenzoilu w 50 cm^3 eteru dodajemy do oziębionego do -5° eterowego roztworu dwuazometanu

($2\frac{1}{2}$ mola). Wydziela się gaz (HCl) i wkrótce osadza się produkt I w jasnożółtych kryształach. Wydajność 9 g. Produkt po przekrystal. z alkoholu metylowego daje jasno-żółte pryzmy, topi się przy $105-106^{\circ}$. Produkt czysty można przechowywać w ciemności, na świetle rozkłada się i przy ogrzewaniu wybucha silnie, także pod działaniem kwasu siarkowego i dwumetylosiarczanu. Analiza daje 22.2% N, co odpowiada wzorowi $C_8H_8O_3N_3$. N-oksyizatyna (II) tworzy się przy ogrzewaniu produktu I z 2 n. kwasem siarkowym, lepiej w roztworze kwasu octowego lodowego lub jeszcze lepiej przez działanie kwasu mrówkowego stęż., przyczem wydziela się N_2 , za dodaniem eteru osadza się produkt II. Przekryst. z kwasu oct. lod. daje pomarańczowo-czerwonokarminowe błyszczące igły, p. t. $200-201^{\circ}$. Analiza daje 8.7% N, co odpowiada wzorowi $C_8H_5O_3N$. Z alkalkami daje, podobnie jak izatyna, sole fioletowe. — Z benzenem, zawierającym tiofen i kwasem siarkowym stężonym powstaje niebieski barwnik „indofenina“, podobnie jak z izatyną. T. S.

O nitro- i aminoakrydynach. — K. LEHMSTEDT. — Ber. 60, 1370 (1927).

K. Graebe¹⁾ otrzymał przy nitrowaniu akrydyny 2 mononitropołączenia, które topiły się przy $214^{\circ}(\alpha)$ i przy $154^{\circ}(\beta)$. Budowa ich pozostała dotąd nieznaną. Ponieważ akrydyna stała się łatwo dostępną²⁾ można było podjąć nowe próby. Przy rozpatrywaniu wzoru akrydyny można zgóry wykluczyć nitrację w położeniu mezo (9), gdyż pierścienie pirydynowe nie poddają się nitrowaniu. Ażeby dowieść, w jakim położeniu znajdują się grupy NO_2 , połączenia α i β utleniono do nitro-akrydynów i te porównano z syntetycznymi produktami, otrzymanymi przez F. Ullmana i jego współpracowników³⁾ α okazała się jako 2-, β jako 4-nitro-akrydyna.

Nitrowanie akrydyny wykonano podług Graebego z kwasami azotowym i siarkowym. α -nitro-akrydyna jasno żółte listki, p. t. 215.5° (z poprawką 222.5°). α -nitro-akrydon: 5,6 g α -nitro-akrydyny rozpuścić w 200 cm^3 kwasu octowego lodowego, dodać powoli roztwór 2 g kwasu chromowego w 40 cm^3 kwasu octowego lodowego. Płyn zabarwia się wkrótce na zielono i wydzielają się kryształy. Po 6 minut. gotowaniu z chłodnicą zwrotną oziębic. Wydajność $5.2\text{ g}(87\% \text{ teorii})$: jasno żółte igielki, p. t. wyżej 300° , analiza zgadza się ze wzorem $C_{13}H_8O_3N_2$, z ługiem w roztworze alkoholowym roztwór ciemno czerwony, co się zgadza z 2-nitro-akrydonem, β -nitro-akrydyna p. t. 154° z alkoholu jest produktem nieczystym, z alkoholu metylowego srebrzyste listki (p. t. 167° z poprawką 172°). identyczna z 4-nitro-akrydyną F. Mayer'a i B. Steina⁴⁾, β -nitroakrydon został otrzymany, jak połączenie α tylko z połową kwasu octowego lodowego. Wydajność 74% teorii. Pomarańczowe igły z toluolu p. t. 259° , tak jak u Mayer'a i Steina (Ullmann 262^o)⁵⁾, α -amino-akrydyna, t. j. 2-aminoakrydyna była przygotowana przez R. Anschütz'a⁶⁾ 4-amino-akrydyna: 2.24 g drobno rozartej 4-nitro-akrydyny dodano do 20 cm^3 (2-mol.) roztworu chlorku cynowego w kwasie octowym lodowym. Żółta sól podwójna cyny została dnia następnego

¹⁾ Ann. 158, 276 (1871).

²⁾ E. Wirth. P. niem. 440771

³⁾ Ann. 355, 312 (1907), Ber. 40, 4797 (1907).

⁴⁾ Ber. 50, 1306 (1917).

⁵⁾ Ann. 355, 328 (1907).

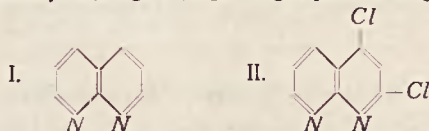
⁶⁾ Ber. 17, 437 (1884).

odsączona, rozpuszczona w wodzie gorącej i rozłożona siarkowodorem. Zasada została strącona z zimnego przesącza amonjakiem. Z alkoholu metylowego żółte igły, p. t. 105° . Analiza dała 15.6% N, co się zgadza z wzorem $C_{13}H_{10}N_2$. T. S.

O naftyrydynie. — G. KOLLER. — *Ber.* 60,1572, 1918, (1927).

1.8-naftyrydyna (I) została otrzymana z 2.4-dwuchloro-1.8 naftyrydyny za pomocą redukcji wodorem w obecności węgla palladowego, jako katalizatora.

Próba 1-sza. 1 g czystej dwuchloronaftyrydyny p. t. 125° — 126° rozpuszczono w 20 cm^3 alkoholu abs. umieszczono w kaczce wodorowej („Hydrier-Ente“), w której znajdowały się 2 g 3% -go węgla palladowego, nasyconego wodorem

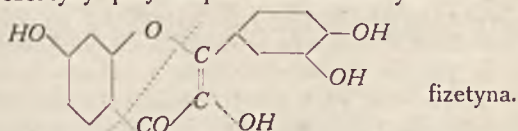


i 1.5 g octanu sodu w zawiesinie z 10 cm^3 alkoholu. Katalizator otrzymano przez gotowanie chlorku palladu z węglem z krwi (Merck'a). Po $1\frac{1}{2}$ godz. zostało pochłoniętych 239 cm^3 wodoru. Płyn, zawierający kwas octowy, po rozcieńczeniu wodą i dodaniu potażu wytrąsano eterem. Otrzymano po odparowaniu eteru 0.5 g oleju o zapachu pirydyny. Próba 2-ga. 10.5 g 2.4-dwuchloro-1.8-naftyrydyny hydrowano katalitycznie, przyczem otrzymano 4.2 g zasady, którą poddano frakcjonowanej destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Płyn począł wrzeć pod 16 mm ciśnienia przy 155° , koniec przy 180° . Ciekły destylat zestalił się w igielki białe. Po przekryst. z eteru naftowego i przesublimowaniu w próżni p. t. 98 — 99° . Analiza zgadzała się z wzorem $C_8H_6N_2$. T. S.

12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

Fizetyna, jako przyczyna reakcji fluoresceinowej ekstraktu Querbracho. — O. GERNGROSS i H. HÜBNER. — *Ber.* 60, 2094 (1927).

Techniczny ekstrakt drzewa querbracho daje przy utlenieniu kwasem azotowym (c. w. 1.4) 2.4.6-trójnitrorezorcynę (kwas styfnykowy) w ilości do 4.56% rezorcyny od ilości ekstraktu. Wspomniany ekstrakt daje również z bezwodnikiem kwasu ftalowego i chlorkiem cynku przy stopieniu stop fluoresceinowy, typową reakcją na rezorcynę. Przyczyną tego jest zawartość w ekstrakcie fizetyny¹⁾. Tą zawartością tłumaczy się żółta fluorescencja, jaką w świetle lampy kwarcowej okazuje jedwab naturalny i sztuczny, zabarwiony ekstraktem Querbracho. Czysta krystaliczna fizetyna daje daleko silniejszą reakcję fluoresceinową, niż ekstrakt Querbracho, a ten wielokrotnie ekstrahowany eterem, traci tę własność. Zresztą wzór fizetyny objaśnia nam tworzenie się rezorcyny przy stopie fluoresceinowym:



Otrzymanie czystej fizetyny: 500 g ekstraktu drzewa od firmy Zipperling, Kessler i S-ka z Hamburga gotowano z 300 cm alkoholu abs, i 3 cm^3 kwasu octowego lodowego w ciągu 6 godz. z chłodnicą zwrotną, nast. przesączono.

¹⁾ A. G. Perkin i Gunnell, *J. Chem. Soc.* 69, 1303 (1896).

Przez ostrożne dodawanie alkoholowego roztworu octanu ołowiu strącono najpierwsze garbniki, a następnie z przesączu sól ołowiową fizetyny. Po przemyciu jej alkoholem strącono ołów z zawiesiny alkoholowej siarkowodorem. Przesącz po odparowaniu w próżni dał żółty ziarnisty proszek fizetynowy, który został oczyszczony przez sublimację w próżni. Mikroanaliza dała wzór: $C_{16}H_{10}O_6$.

1 mg fizetyny, stopiony w próbówce ze szkła jenańskiego z 2 mg bezwodnika ftalowego i kroplą stopionego chlorku cynku pod wygotowaniu z 5 cm^3 kwasu solnego 15% - go i zadaniu 3 cm^3 30% - go ługu sodowego, daje bardzo wyraźną reakcję fluoresceinową. Podobną reakcją daje 5 mg ekstraktu Quebracho. Wodny roztwór 5 mg tegoż ekstraktu po 20-krotnej ekstrakcji eterem nie dawał już reakcji fluoresceinowej, lecz wata z rozcieńczonego $\frac{1}{10000}$ roztworu wodnego dawała jeszcze słabą fluorescencję.

T. S.

Szkoła Garbarska w Liège. — *Cuir techn.* 16. 144. (1927).

W d. 17 stycznia br. otwarto w obecności p. Wautersa, belgijskiego ministra przemysłu i pracy, byłego profesora Szkoły Garbarskiej w Liège oraz prezydenta giełdy w Brukseli i wielu innych wybitnych przedstawicieli przemysłu i handlu w Belgii i Francji nowe pomieszczenia w nowym gmachu wspomnianej Szkoły. Prezydent Komisji Administracyjnej Szkoły Garbarskiej w Liège p. Witmeur de Heusch wygłosił przy tej sposobności interesujące przemówienie. Podniósł, że Szkoła ta, istniejąca od r. 1898, mimo dotychczasowych niedostatecznych pomieszczeń i urządzeń zdobyła sobie działalnością swą wszechświatową sławę. Jest ona dzisiaj niezbędnym czynnikiem do rozwoju przemysłu garbarskiego w Belgii, który pod względem znaczenia, wielkości produkcji (o rocznej wartości około 2 miliardów franków) zajmuje po przemyśle metalurgicznym, węglowym i tekstylnym czwarte miejsce. Przemysł garbarski miał w Belgii, podobnie jak w innych krajach, dawniej charakter rękodzielniczy, oparty na prymitywnych doświadczeniach i tradycji rodzinnej fabrykantów i majstrów. Sto lat temu istniało dużo (około 500) małych garbarń o małej produkcji i małym znaczeniu ekonomicznym. Obecnie wytworzył się wielki przemysł garbarski, oparty na nowoczesnych zdobyczach naukowych i technicznych, który scentralizował dawną rozdrobnioną produkcję. Metody garbowania przyspieszonego, roślinnego i garbowania chromowego wywołały w garbarstwie prawdziwą rewolucję z końcem ubiegłego wieku. Przemysł ten wchłonął olbrzymie kapitały i zajmuje obecnie ogromnie liczny personal. Jeszcze 50 lat temu wiedziano mało co o istocie chemicznej surowców, stosowanych w garbarstwie, to zn. skórze i garbnikach. Nie miano pojęcia o naturze procesów stanowiących poszczególne fazy fabrykacji skóry garbowanej. Badania chemików-garbarzy nad temi zagadnieniami pozwoliły rozstrzygnąć pewne zagadnienia, oświetlić inne, tak że garbarze są dzisiaj w stanie sprawdzać zapomocą ścisłych metod naukowych materiały, któremi operują i mogą kontrolować dokładnie i prędko bieg fabrykacji. Mówca wspomina o zasługach licznych badaczy zwłaszcza Schutzenbergera i E. Fischera na polu rozpoznania składu skóry oraz natury garbników, Pasteura w dziedzinie bakterjologii, różnych biologów, zwłaszcza Wooda, w zakresie badań nad istotą procesów namoku, odwłasniania, zapraw trawiennych, procesów dołowych, i t. p. Ważne zdobycze praktyczne zawdzięcza się również pracom naukowym nad plagą gza i w zakresie anatomji skóry, gdzie badania udoskonalonemi sposobami, przy pomocy mikroskopu i barwienia przekrojów skór, pozwalają obecnie rozpoznawać bliżej strukturę tego surowca w najdrobniejszych szczegółach. Udoskonalenia coraz to większe w garbowaniu chromowem i metodach wykończania skóry oparte są także na ciągłej współpracy nauki z przemysłem.

W zrozumieniu znaczenia nauki współczesnej dla garbarstwa tworzą się coraz liczniejsze i lepiej urządzone szkoły i instytuty badawcze garbarskie w różnych krajach. Szkoła Garbarska w Liège rozporządza w nowym swym gmachu licznymi laboratorjami naukowymi a zarazem pracowniami praktycznymi, warsztatami technicznymi z odpowiednimi urządzeniami mechanicznymi, które czynią z niej małą garbarnię, gdzie uczniowie mogą się uczyć nie tylko teoretycznie ale i zdobywać wiedzę praktyczną, tak jakgdyby odbywali praktykę w małej fabryce garbarskiej.

K. D.

Barwienie skóry. — A. J. CLERMONTEL. — *P. franc.* 614460.

Skórę poddaje się działaniu roztworu ciepłego mydła, zawierającego na powierzchni warstwę silnie tłustą, poczem przemywa się, kąpie w roztworze amonjalkalnym lub sody, barwi, suszy i wykańcza w zwykły sposób.

K. D.

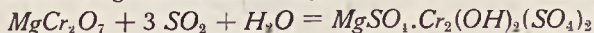
Sposób zmiękczenia i nadawania podatności skóróm. — ASS. PAR. P. L'IND. CHIM. — *P. franc.* 615951.

Postępowanie polega na zastosowaniu zamiast dotychczas stosowanych środków, jak gliceryny lub oleju rycynowego, estrów obojętnych lub kwaśnych wyższych kwasów tłuszczowych i alkoholi alifatycznych, aromatycznych lub terpenowych. Impregnowanie niemi odbywa się albo wprost albo w postaci roztworów w odpowiednich rozpuszczalnikach albo z dodatkiem ciał, ułatwiających absorbcję estrów przez skórę, barwików i t. p. W ten sposób unika się konieczności moczenia skóry, jak przy zastosowaniu gliceryny lub utleniania i jęlczenia tłuszczu, jak przy zwykajnym oleju rycynowym. Estry wspomniane o wysokiej temp. wrzenia stosuje się najlepiej w roztworze acetonowym. Np. stosuje się ester benzylowy kwasu rycynowego, albo ester butylowy kwasu olejowego rozpuszczone w acetonie.

K. D.

Otrzymywanie zasadowych soli podwójnych chromowo-magnezowych jako środków garbujących. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *P. ang.* 255087.

Dwuchromian magnezowy ($MgCr_2O_7$) poddaje się działaniu środków redukujących w obecności lub nieobecności czynników kwaśnych. Np. w roztwór silnie zgęszczony $MgCr_2O_7$ wpuszcza się strumień bezwodnika kwasu siarkawego (SO_2). Tworzy się siarczan magnezowo-chromowy:



Po dodaniu ewentualnem Na_2SO_3 , MgO lub $MgCO_3$ (dla zobojętnienia H_2SO_3) podparowuje się całą masę do suchości. Produkt tak otrzymany jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie, zawiera 33% Cr_2O_3 . Stosowany w roztworze garbuje tworząc skórę miękką, delikatną i wydatną. Zamiast SO_2 można stosować inne środki redukujące, jak alkohole, np. metylowy, aldehyd octowy z dodatkiem kwasu nieorg. lub organicznego w ilości odpowiedniej dla uzyskania pożądanej zasadowości.

K. D.

Otrzymywanie syntetycznych garbników. — SOC. CHIM. P. L'IND. DE CUIR. — *P. franc.* 573416.

Kondensuje się kwasy sulfonowe aromat. z dodatkiem 15—40% acetonu, tlenku mezytylenu lub foronu i zobojętnia się powstałe produkty zapomocą zasady alifat. lub aromatycznej. Np. naftalin ogrzewa się z kwasem siarkowym st. ($66^\circ B^e$) przez kilka godzin do temp. 100° — 150° do zupełnego zesulfonowania, poczem do oziębionej masy dodaje się acetonu i ogrzewa około godzinę do 100° . Produkt kondensacji zobojętnia się pirydyną, chinoliną, aniliną lub jej pochodniami albo nafitylaminami i t. p.

K. D.

Kwasowość skóry chromowej. — A. DEFORGE. — *Halle aux cuirs*. 1927, 103.

W skórze chromowej kwasy mineralne mogą występować albo 1) w postaci soli obojętnych, 2) w połączeniu z chromem i substancją skóry t. j. w postaci podlegającej hydrolizie albo 3) jako kwasy wolne. Przy garbowaniu chromem skóra przyjmuje w siebie kwasy w postaci połączeń kompleksowych. Orthmann stwierdził, że przez przemywanie skór chromowych wodą uzyskuje się w niej sól zasadową o zawartości 66% Cr_2O_3 . Wilson i Lines wykazali, że przy dostatecznie długiej hydrolizie można wycieśnić ze soli zawartej w skórze prawie całą ilość kwasu mineralnego. Według jednak Gustawsona tylko część kwasu da się łatwo wycieśnić, wymyć ze skóry chromowej, reszta pozostaje w postaci soli zasadowej o zawartości 66—77% Cr_2O_3 , bardzo już trudno podlegającej hydrolizie dalszej. Jakość skóry zależy też od składu kompleksu chromowego w niej wytworzonego. K. D.

Działanie farb czarnych (czernideł) zawierających żelazo na skórę. — D. WOODROFFE i D. H. DEW. — *J. Soc. Leather Trades' Chem.* 11. 42-46. (1927).

Farby czarne zawierają obok dekstryny, nigrozyny, hematyny, sody i t. d. siarczan żelazawy, który dopomaga do wytworzenia głęboko czarnych odcieni. Autorzy zauważyli, wypadki szkodliwego działania siarczanu żelazawego na trwałość skóry. Wobec tego jednak, że już bardzo małe ilości $FeSO_4$ wystarczają do wywarcia pożądanego wpływu na ton barwy czarnej obecność ich nie ma większego znaczenia. Zawartość zbyt dużej ilości hematyny jest szkodliwa. Działanie szkodliwe $FeSO_4$ da się usunąć przez zastosowanie organicznych soli żelaza. K. D.

Uwagi o tłuszczu skór zwierzęcych. — G. MC. LAUGHIN i E. THEISS. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 12, 551. (1926).

Przez ekstrakcję zapomocą rozczynników organ. można wyciągnąć ze skór tylko pewną część tłuszczu w nich zawartego. Przy przechowywaniu skór w stanie niezakonserwowanym wzmaga się ilość tłuszczu podlegającego ekstrakcji, skutkiem działania bowiem bakteryj i zmydlenia się tłuszczów tworzą się wolne kwasy tłuszczowe i oksy-kwasy. Działaniem wapna w przeciągu 5 dni lub 1/20 norm. $NaOH$ zmydla się tylko 40% tłuszczu zawartego w skórze. Zmydlenie rozpoczyna się z chwilą, gdy zdolność wiązania czynników alkalicznych przez skórę zostanie wysyciona. Pewna ilość tłuszczu występująca w skórze znajduje się, zdaje się, w połączeniu z ciałami proteinowymi. Wskazuje na to wzrost ilości tłuszczu podlegającego ekstrakcji przy działaniu bakteryj na surowice krwi. K. D.

Nowa metoda garbowania. — MAKOTO SCHIMIDZU. Laboratorium dla chemji skóry w Uniwersytecie Sappora. Japonja. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 22. 93. (1927).

Skóry należycie spiklowane obraca się w roztworze 3% w dwuchromianie potasu (150 kg na 100 kg skóry). Następnie wyjmuje się i zawieszca dla odcieknięcia, poczem wystawia się je w izbach odp. na działanie atmosfery gazowego bezw. kwasu siarkawego (SO_2) i to tak długo aż dwuchromian ulegnie redukcji t. j. wytworzy się w skórze sól zasad. chromu. Stwierdziwszy na próbie zap. zagotowanej wody, że garbowanie zaszło zupełnie, skórę przenosi się na powietrze i trzyma zawieszoną przez kilka godzin, poczem zobojętnia się, tłuszczy i t. p. jak zwykle.

Metodę tę garbowania porównał autor ze zwyczajną, którą przeprowadził w sposób nast.: kąpiel skóry piklowanej w 3% w roztworze dwuchromianu potasowego, następnie w 3% w kwasie siarkowym, 6% w tiosiarczanie (w sto-

sunku 150 kg na 100 skóry) dodanie dwuwęglanu sodu dla uzyskania odpowiedniej zasadowości brzezki, wyjęcie skóry, zawieszenie na powietrzu.

Skóry garbowane w ten sposób przechowywano w stanie niefarbowanym i nieukończonym przez 8 miesięcy dla obserwacji zmian, wywołanych działaniem warunków atmosf. jak zimna, ciepła, czynników fermentacyjnych, utleniających otoczenia, poczem badano ich odporność na rozerwanie. Z porównania wynika, że 1) garbowanie przez działanie na skórę chrom. SO_2 gazowym wywołuje efekt zupełny, 2) metoda nowa pozwala zaoszczędzić znaczne ilości chemikalji, wiele czasu i siły roboczej, 3) redukcja dwuchromianu gazowym bezwodn. kwasu siarkowego zachodzi normalnie wewnątrz włókien dermicznych, 4) dotyk skóry uzyskanej zap. tego sposobu garbowania nie ustępuje w niczem delikatności dotyku skór garbowanych zwyczajnie, 5) obydwie porównywane gatunki skóry chromowej nie wykazały żadnej różnicy na niekorzyść którejkolwiek.

K. D.

Obciążanie i nabłyszczanie skór. — P. franc. 615952.

Na skóry garbowane w stanie nieukończonym wprowadza się sole metali wyższych kwasów tłuszczowych, nasyconych i nienasyconych, pojedynczo lub w mieszaninie po kilka lub z innymi materiałami, poczem przepuszcza się przez kalandry. W ten sposób uzyskuje się równocześnie obciążenie i polysk. Jako sole metali nadają się np. połączenia metali *Al*, *Zn*, *Mn*, *Bi*, kwasów jak kapronowy, kaprylowy, kaprynowy, enatylowy, pelargonowy, laurynowy, palmitynowy, stearynowy, olejowy, rycynolowy, linolowy i t. p. Sole te mają tę zaletę, że kryją bardzo dobrze wadliwe miejsca skóry i plamy i utrzymują się mocno na skórze. Firnisowanie skóry takiej zapomocą np. rozczyńców nitro lub acetylocelulozy odbywa się na skórze tak obciążonej, łatwiej niż na zwyczajnej, wykończonej.

K. D.

Sposób łączenia skóry z kauczukiem. — E. KNECHT. — P. franc. 617278.

Skóry suszone w temp. 50° zanurza się w rozczyń kauczuku i suszy. W ten sam sposób można też kauczukować, odpadki skór pokrajane w paski przez zanurzenie ich w rozczyń surowego kauczuku. Po wysuszeniu otrzymuje się materiał plastyczny, który można stosować jako taki lub wulkanizując go zapomocą siarki.

K. D.

15. DIVERSA.

„Chemiestrahlen“ — Promienie chemiczne — H. PLAUSON. — *Chem. Ztg.* 52, 337 i 357 (1928). (Komunikat laboratorium „Ges. f. Strahlungschemie“ G. m. b. H. w Hamburgu).

Komunikat przedstawia przegląd współczesnego stanu wiedzy o „chemii promienistej“ („Strahlungschemie“) — jak autor proponuje nazywać dział chemji, zajmujący się przemianami chemicznymi, zachodzącymi w ciałach zarówno pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego jakoteż korpuskularnego, w dziedzinie którego autor dokonał odkrycia nowych rotacyjnych promieni katodowych — promieni π , — zamiast nazwy „fotochemja“ — która się ma odnosić tylko do przemian spowodowanych promieniowaniem elektromagnetycznym.

Po omówieniu historycznego rozwoju fotochemji, poprzez współczesny szybki rozwój poznania krótkiego i najkrótszego ultrafioletu, promieni Roentgena i promieniowania kosmicznego (Hess, Millican) — przechodzi autor do omówienia własności promieniowania nazwanego przez Thomsona korpuskularnem.

Rodzaj promieniowania	Zasób energii	Względna wielkość "quantum" energii w porównaniu do światła czerwonego $\lambda = 7200 \text{ \AA}$ przyjętego za jednostkę	Długość fali (λ) $w \text{ \AA} = \frac{1}{10} \mu = 10^{-8} \text{ cm}$. Dla promieniowania korpuskularnego $v =$ szybkość porządkowa	Zasięg w materii, — dla prom. korpuskularnego — w gazach	Źródłopromienowania	Stosowanie i działanie chemiczne
Fale elektryczne	2,10 ⁻²² do 2,10 ⁻¹⁹		10 ³ do 10 ¹⁶ (10 m do 30 km)		Oscylatory wysokiej częstotliwości	Telegraf bez drutu
" Hertz	2,10 ⁻¹⁹ do 2,10 ⁻¹⁴		10 ³ do 10 ¹⁶ (10 m do 0,1 mm)			
Nr 1. Promienie infra-czerwone	3,2 10 ⁻¹³ do 2,4 10 ⁻¹²	0,12 do 0,88	8200 do 60000 \AA	0,1 — 1 mm warstwy wody	Palnik Auern, światło gazowe, biały żar. Światło słoneczne Nr 1 — 9 Neon Nr 2.	Działanie ciepłe
Nr 2. czerwone	2,72 . 10 ⁻¹²	1	720 \AA	30 — 35 mm	Lampa łukowa z węglami elektrycznymi albo żelaznymi Nr 2 — 9 (do 290 μ), Światło żarowe, Sollux Nr 1 — 7	Działanie świetlne
Nr 3. oranż	3,03 . 10 ⁻¹²	1,1095	6560 "	50 mm		"
Nr 4. żółte	3,38 . 10 ⁻¹²	1,24	5800 "	Absorbacja: a) $\frac{1}{10} \text{ mm} = 40\%$ b) $1 \text{ mm} = 99,5\%$		Fotogeniczne
Nr 5. zielone	3,77 . 10 ⁻¹²	1,38	5200 "	a) $\frac{1}{10} \text{ mm} = 45\%$ b) $1 \text{ mm} = 99,7\%$		"
Nr 6. niebieskie	4,35 . 10 ⁻¹²	1,60	4500 "			"
Nr 7. fioletowe	4,78 . 10 ⁻¹²	1,76	4100 "			"
Nr 8. Ultrafiolet I	5,25 . 10 ⁻¹²	1,88	3820 \AA	a) $\frac{1}{10} \text{ mm} = 50\%$ b) $1 \text{ mm} = 99,7\%$	Lampa rtęciowa — uwiolowa (do $\sigma\lambda = 2500 \text{ \AA}$)	Działanie chemiczne, sterylizujące, fluorescencja
Nr 9. "	6,54 . 10 ⁻¹²	2,40	3000 "	a) $\frac{1}{10} \text{ mm} = 95\%$ b) $1 \text{ mm} = 100\%$	Lampa rtęciowa — kwarcowa do $\sigma\lambda = 1850 \text{ \AA}$	"
Nr 10. "	8,9 . 10 ⁻¹²	3,27	2200 "	$\frac{1}{10} \text{ mm} = 100\%$		"
Röntgena najmłodsze	1,96 . 10 ⁻⁹	7,20	10 \AA	0,005 mm	Rury Röntgena bez filtra	Działanie fotochemiczne
" młodsze	1,08 . 10 ⁻⁸	4000	1,8 "	Natężenie spada do połowy po przejściu 0,46 mm H ₂ O.		Interferencja po przejściu przez kryształ
" najstarsze	3,25 . 10 ⁻⁷	72000 — 120.000	0,1 — 0,06 " (przy 200000 volt)	Warstwa materii 1 cm grub. absorbuje 100%	bez filtra 200.000 e napięcia	Fluorescencja
Promienie γ	2 · 10 ⁻⁶	720.000	Z filtrem 0,5 mm Cu + 1 mm Al 0,01 \AA			Powstawanie ozonu
						Jonizacja
						Działanie chemiczne (przy stosowaniu pól rotacyjnych)
						Działanie fotochemiczne
						Fluorescencja
						Jonizacja
						Rad, mezosotr (0,5 mm filter z Pt 1 mm filter z mosiądzem)

Promienie β z radu	$4,07 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^9$ do $2,85 \cdot 10^{10}$	Promień = 7 mm	Rad z filtrem λ grub. 0,1 mm	Osion
π Coolidge'a	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^9$ do $2,87 \cdot 10^{10}$	Promień 15—30 cm (po przejściu przez płytkę Ni grubości 0,008 mm)	350.000 Volt	Fluorescencja Fluorescencja Polimeryzacja poliacetylenianasye.
Promieniowanie (promienie chemiczne)	$3,6 \cdot 10^{-6}$ do $1,6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^9$ do $2,85 \cdot 10^{10}$	Wiązka promieni długości 30—60 cm	Rur, do otrzymania promieni chemicznych z okienkiem z berylu grubości 0,02 mm polewionego warstwą złota grub. 0,001 mm. Napiecie 200.000 volt. Pole rotacyjne $7,5 \text{ K} \cdot \text{W} \cdot 30^\circ$ kresów na sekundę	Fluorescencja Fluorescencja Jonizacja Polimeryzacja Syntezy chemiczne Działanie sterylizujące
α (R. C) α (T. K. C)	$1,2 \cdot 10^{-5}$ $1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^9$ cm/sek $2,06 \cdot 10^9$ cm/sek	Promień 0,16 mm	Rad, Emanacja, Polon, Tor, Mercur, Radium, Ractioter	Własne, radioaktywne Rozbicie atomów

Rozwój tego działu — w związku z wykryciem ciał radioaktywnych i zbadaniem zjawisk zachodzących w gazach pod wpływem wyładowań elektrycznych — jest związany z nazwiskami Lenard'a, Coolidge'a i innych.

Z technicznego punktu widzenia promieniowanie korpuskularne jest bardziej interesujące, ponieważ wydajność przemian przezeń spowodowanych jest znacznie większa, aniżeli przy stosowaniu promieniowania elektromagnetycznego (światło, promienie Roentgen'a).

Teoretyczne wytłumaczenie tego zjawiska podał Planck, który przyjmuje, że światło (energia promienista) składa się z „kwantów“ energii (E), których wielkość jest określona iloczynem z t. zw. stałej Planck'a ($h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg/sek}$) i częstości drgania danego promieniowania (ν). — $E = h \cdot \nu$.

Z tego wzoru wynika, że energia promieniowania zależy wyłącznie od częstości drgania, to znaczy od długości fali danego promieniowania ($\nu = \frac{1}{\lambda}$).

Porównanie energii promieniowania wysyłanego przez różne źródła daje nam następująca tablica (Energie światła czerwonego przyjęto za jednostkę):

Światło czerwone	1
(Św. czerw. $\lambda = 7200$ Angströmów)	
Światło fioletowe	1,75
„ ultrafioletowe	2—3
Promienie Roentgena najmniejsze	700
„ „ miękkie	4000
„ „ najtwardsze	72 000 - 120 000
Promienie γ (gamma)	720 000
„ katodowe β (beta)	1500-1 800 000
(zależnie od szybkości cząstki)	
Promienie radowe α (Rad C)	440 000
„ „ „ (Tor C)	5 200 000

Widocznym jest, że energia promieniowania rośnie kilka set tysięcy a nawet kilka milionów razy z zwiększeniem częstości drgania.

Prawo Einstein'a — $N = \frac{E}{h\nu}$, (N = ilość drobin przereagowanych, E = energia zaabsorbowana, h = stała Planck'a, ν = częstość drgania) — wyjaśnia ilościową stronę reakcyj fotochemicznych, wynika bowiem z niego, że ilość drobin przereagowanych (N) jest proporcjonalna do zaabsorbowanej energii (E).

Przegląd zasobu energii różnego rodzaju promieniowania (elektromagnetycznego i korpuskularnego) daje nam załączona tabela. Wynika z niej, że nowo odkryte promienie π są zbliżone własnościami do promieni katodowych, to znaczy mają wielki zasób energii.

Autor zajmuje się specjalnie działaniem promieniowania korpuskularnego na różne ciała z punktu widzenia technicznego. Skonstruował w tym celu przyrząd, który jest modyfikacją rury katodowej Coolidge'a. — Modyfikacja polega na zasilaniu żarzącej się elektrody, emitującej elektrony, trójfazowym prądem niskiego napięcia, synchronicznym z wirującym polem magnetycznym, przez które przelatują rozpędzone silnym polem elektrostatycznym elektrony — promienie β . Udoskonaleniem w porównaniu do rury Coolidge'a jest sporządzenie okienka, przez które przelatują elektrony z berylu (grubość 0,01 — 0,02 mm), przez który łatwiej przenikają promienie katodowe. Trudności powstałe z powodu niemożności przylutowania takiego okienka pokonał autor w ten sposób, że przyciska on to okienko szczelnie za pomocą pierścieni i śrub (podobnie jak w autoklawie) do rury szklanej.

Autor spostrzegł, że działanie chemiczne promieni β znacznie wzrasta, gdy ciało reagujące znajduje się w polu elektrostatycznym 200.000 — 300.000 wolt i tłumaczy to zjawisko przyspieszeniem szybkości β cząstki.

Również spostrzeżono, że promienie Roentgena działają inaczej i intensywniej na ciała, znajdujące się w silnym polu elektrostatycznym.

Po wykonaniu doświadczeń z polami elektrostatycznymi, autor przystąpił do prób przyspieszenia szybkości β cząstek przy pomocy pola elektromagnetycznego o dostatecznie wielkim natężeniu.

Jako wynik tych badań otrzymano nowy rodzaj promieni katodowych, przy zastosowaniu rotacyjnego pola magnetycznego, — promienie π .

Własności tych spiralnie w kierunku ruchu lecących cząstek są następujące: Poza okienkiem rury katodowej tworzy się w powietrzu wiązka promieni β długości 30 — 60 cm, których natężenie i energia chemiczna jest tem większa, im silniejsze jest natężenie wirującego pola magnetycznego. — Rura Coolidge'a daje natomiast rozproszoną wiązkę promieni β o znacznie słabszym działaniu chemicznym.

Działaniem tych promieni powstają z powietrza tlenki azotu już przy stosowaniu napięcia 200.000 wolt, gdy promienie rury Coolidge'a nie powodują powstawania tych tlenków nawet po zastosowaniu napięcia 350.000 wolt.

Pozłocenie okienka (0,001 mm grubości) i zastosowanie stopów berylu z magnezem i glinem znacznie zwiększyło trwałość okienka a zatem stosowalność do celów technicznych.

Według autora stosując nowodkryte promienie można będzie w zupełności rozwiązać problemy polimeryzacji jak np. synteza kauczuku (izopren, butadien zadziwiająco szybko ulegają polimeryzacji pod działaniem tych promieni). Lakiery, roztwory kauczuku i t. d. twardnieją nawet bez stosowania siarki.

Bakelity A i B przechodzą w bakelit C.

Działaniem promieni π acetylen ulega polimeryzacji na ciało stałe, jak to już stwierdził Coolidge; acetylen z parą wodną daje aldehyd i kwas octowy.

Można będzie syntezować liczne środki lecznicze i olejki perfumeryjne, otrzymywać z lżejszych węglowodorów cięższe, upłynniać węgiel i t. d.

Według autora możliwym jest techniczne otrzymywanie tlenków azotu w myśl reakcji $N_2 + O_2 = 2 NO$ — 43.200 gkal., a stąd kwasu azotowego, — przemiana acetyleny i metanu na kwas cyjanowodorowy: $C_2H_2 + N_2 = 2 HCN$ i t. d.

Najłatwiej idzie synteza chloropochodnych. Jest możliwym, według autora, przez stosowanie natężenia promieni rotacyjnych i utrzymanie odpowiedniej temperatury dowolne otrzymywanie różnorodnych chloropochodnych węglowodorów nienasyconych.

Z powyższego wynika, że zastosowanie promieni katodowych, a w szczególności promieni rotacyjnych π stanowi nową gałąź chemii i przemysłu chemicznego.

W. M. K.

Przemiana kauczuku w produkty termoplastyczne o własnościach zbliżonych do balaty, gutaperki i szelaku. — HARRY S. FISCHER. — *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1325 (1927).

Studując wpływ kwasu siarkowego i innych kwasów na rozpuszczony kauczuk, autor zauważył, że kwas chlorosulfonowy jeszcze prędzej rozkłada kauczuk, aniżeli kwas siarkowy, a przyjmując, że wpływ ten polega na zastąpieniu jednej grupy *OH* przez *Cl*, szukał takiej kombinacji, w którejby druga grupa *OH* zastąpiona była przez rodnik organiczny. — Wybór jego padł na toluolosulfochlorek który, jako ciało stałe, można dodawać bezpośrednio do mieszanek kauczukowych.

Początkowo na 50 g kauczuku autor dodawał 20 g odczynnika; otrzymana miękka mieszaninę nagrzewał w powietrzu w ciągu godziny do 105° C, przy czem sformowała się czarna błyszcząca masa, która na gorąco okazała się zupełnie plastyczna, ale nie była miękka i lepka, jak większość nagrzaných mieszanek gumowych. — Przy dalszych próbach Fisher dodawał tylko 20 g odczynnika na 100 g kauczuku, a przy 5 na 100 otrzymywał produkt wprawdzie elastyczny, ale już nie termoplastyczny.

Krażki mieszanki z 20 części odczynnika na 100 kauczuku, ogrzewane w ciągu 30 i 60 minut w t° 141° B, były tak twarde i giętkie, że ręką nie dały się przełamać, jak balatę można je krajać, rozmiękczyć w cieplej wodzie i formować.

Zależnie od rodzaju ogrzania da się wyprodukować już przy dodaniu 10 % odczynnika produkty miękkie, podobne do balaty i twarde na podobieństwo szelaku, a przy temperaturze 125—145° C tworzą się z cienkich płyt produkty do gutaperki i balaty podobne. — Jeżeli mieszanek nie w cienkich płytach, a w bryłach ogrzać do 141° B, to otrzyma się produkt podobny do szelaku.

Przy ogrzaniu większej bryły mieszanki, wewnętrzną jej temperaturę można podnieść do 225° B, dzięki zachodzącej reakcji egzotermicznej, a czas, w którym ona powstaje, jest bardzo charakterystyczny i zależy od koncentracji odczynnika, wielkości mieszanki i otaczającej temperatury. — Podczas nagrzewania wydzielają się stale gazy, bezwodnik siarkawy, siarkowódór i inne.

Organiczne kwasy sulfonowe z wolną grupą sulfo, nie wyłączając sulfokwasów alifatycznych, reagują podobnie jak toluolosulfochlorek. Kwasy zaś nie posiadające żadnej grupy sulfo są wcale lub b. mało czynne.

Na początku swych badań Fisher zauważył, że otrzymane produkty nadzwyczaj mocno przystają do drzewa i metali, szczególnie żelaza, i że można otrzymać z nich doskonale kleje. Użycie otrzymanych produktów jako substancji klejących zostało opatentowane pod nazwą procesu „Vulcalock“ (P. kanad. 256797 r. 1925).

Same zaś otrzymane produkty nazwał autor ogólnem mianem „termopreny“.

Autor zbadał również działanie kwasu siarkowego, mieszając go z ziemią okrzemkową; mianowicie na 50 g kauczuku brał on 5,5 g kwasu siarkowego i 2,75 g ziemi okrzemkowej. Mieszanina robiła się na walcach czerwobrunatna i lepka, wydzielając dwutlenek siarki, i stawała się nagle tak twarda i giętka, że tylko dłutem można ją było odbić od walców; większe jednak ilości mieszanki udawało się otrzymać tylko przy użyciu kwasu siarkowego nie stężonego, a 70—80 %.

Obok wolnego kwasu siarkowego były także podjęte próby z siarczanem dwufenyloaminy z zadawalającym wynikiem, jak również z siarczanem dwumetylowym.

Jakkolwiek doświadczenia powyższe stosowane były do wszelkich gatunków surowca kauczuku, jednakże każdy poszczególny gatunek wymaga innej ilości od-

czynników, czasu i temperatury ogrzania. Syntetyczne kauczuki, jak metylowy *W* i metylowy *H*, wykazują te same przemiany.

Przez nagrzewanie z siarką termopreny dadzą się wulkanizować, tracą jednak przy tem termoplastyczność. *M. S.*

P A T E N T Y P O L S K I E

z dziedziny technologii chemicznej 1927 r.

Paliwo.

Kl. 10

- Chłodzenie koksu.** Urządzenie do — u. N. V. Carbo-Union Industrie Maatschappij. 1927 r. P. P. 7178. a 17
- Wykorzystywanie ciepła.** Sposób i urządzenie do — wydzielającego się przy gaszeniu koksu. Oswald Heller. 1927 r. P. P. 7193. a 1
- Chłodzenie koksu. Urządzenie do — k. N. V. Carbo-Union Industrie Maatschappij. 1927 r. P. P. 7178.
- Koks.** Sposób otrzymywania — u z węgla bogatego w gaz. Berk- u. Hüttenwerks-Ges. i Alfred Gobiet. 1927 r. P. P. 7199. a 18
- Piec** przenośny rozbierny do zwęglania drzewa i podobnych materiałów. Henri Hennebutte i Edouard Gontal. 1927 r. P. P. 7179. a 38
- Brykietowanie.** Sposób — ia miału węgla kamiennego. Alexander Körner. 1927 r. P. P. 7063. b 1
- Doprowadzanie węgla.** Urządzenie do — do pracujących bez przerwy pieców pionowych. Heinrich Koppers. 1927 r. P. P. 7337. a 11
- Uszczelnianie głowic.** Sposób — pieców koksowych. Arnold Beckers. 1927 r. P. P. 7339. a 12
- Wyciągi** do koksu w resortach pionowych. Frederick Joseph West, Ernest West i firma West's Gas Improvement Co. Limited. 1927 r. P. P. 7338. a 17
- Piec** pionowy destylacyjny. Josef Trautmann. 1927 r. P. P. 7278. a 23
- Ogrzewanie pieców.** Sposób i urządzenie do — pionowych destylacyjnych. Joseph Trautmann. 1927 r. P. P. 7279. a 23
- Brykietowanie paliwa.** Sposób — sproszkowanego. Knut Henning Robert Tillberg. 1927 r. P. P. 7281. b 3
- Materiał wiążący.** Sposób otrzymywania — go i sposób zastosowania tego materiału do wyrobu brykietów. Stanley Walkington Carpenter i Gerald Noel White. 1927 r. P. P. 7280. b 5
- Ogrzewanie pieców.** Sposób i urządzenie do — koksowych. Dr. C. Otto u. Co. G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7414. a 6
- Zwęglanie.** Sposób — ia siarczynowego ługu błonnikowego. Carl Gustaw Schwalbe. 1927 r. P. P. 7406. a 22
- Destylacja.** Sposób i piec do suchej — ji materiałów bitumicznych. Gelsenkirchener Bergwerks- A. G. Abteilung Schalee. 1927 r. P. P. 7407. a 37
- Destylacja.** Urządzenie do — ji paliwa bitumicznego. Adalbert Besta. 1927 r. P. P. 7758. a 23
- Destylacja.** Sposób i urządzenie do suchej — ji paliwa bitumicznego. Josef Plassmann. 1927 r. P. P. 7701. a 30
- Spoivo.** Urządzenie do mieszania — a z materiałem brykietowanym. Bamag - Meguin A. G. 1927 r. P. P. 7779. b 7
- Przeróbka torfu i t. p.** Sposób i urządzenie do —, węgla brunatnego i podobn. materiałów. Herman de Meijer. 1927 r. P. P. 7702. c 9

- Paliwo.** Sposób otrzymywania wysokowartościowego pod względem cieplnym — a o podstawie z węgla chemicznie czystego, z zawierających węgiel surowców złożonych, jako to olejów, lignitów, drzewa, torfu i jego odpadków, lub też z mieszaniny tych materiałów. Jacobus Gerardus Aarts. 1927 r. P. P. 7890 b 26
- Suszenie, prażenie i koksovanie.** Urządzenie do — a. O. Dobbelstein 1927 r. P. P. 7962. a 26
- Piec do suchej destylacji paliwa bitumicznego.** J. Plassmann. 1927 r. P. P. 7994. a 30
- Zwęglanie.** Sposób zapobiegania sklejanemu się i spiekaniu się ładunku w procesie ciągliwym — ia I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 7953. a 38
- Destylacja.** Urządzenie do doprowadzania do komór destylacyjnych materiału przeznaczonego do suchej — j. J. Plassmann. 1927 r. P. P. 8080. a 11
- Drzwi.** Samouszczelniające się — do pieców koksowych. A. Beckers. 1927 r. P. P. 8076. a 12

Przygotowanie rud i paliwa.

Kl. 1.

- Płóczka do rud** oparta na użyciu urządzeń przemysłowych miarkowanych zapomocą wielokrotnych strumieni wznoszących się. Antoine France. 1927 r. P. P. 6748. a 7
- Opróznianie płóczki.** Urządzenie do — skuteczniającej wzbogacanie rud i węgla płynnymi prądami. Antoine France. 1927 r. P. P. 6777. a 13
- Osiadanie zawiesin.** Sposób przyspieszania — mineralnych. Isidor Traube. 1927 r. P. P. 6773. a 36
- Minerały.** Sposób i urządzenie do rozdzielania — ów. Wilhelm Seltner. 1927 r. P. P. 6921. a 25
- Węgiel.** Sposób obróbki — a kamiennego, brunatnego i pod. minerałów. Theodor Franz. 1927 r. P. P. 6977. a 37
- Węgiel i rudy.** Sposób i urządzenie do oddzielania — zapomocą pławienia pianistego. Bamag-Meguain A. G. 1927 r. P. P. 6976. c 5
- Osadzanie cząstek.** Sposób — stałych zawieszonych w cieczy. Fried. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 7348. c 8
- Płókanie.** Sposób i urządzenie do — ia węgla i rud. Antoine France. 1927 r. P. P. 7887. a 5
- Płókanie.** Sposób — ia węgla i rud w wodzie bieżącej na stole z przegrodami rozdzielczymi. Clément Clouvez. 1927 r. P. P. 7895. a 6
- Płókanie.** Urządzenie do — ia węgla i in. minerałów zapomocą strumienia cieczy. Antoine France. 1927 r. P. P. 7899. a 6
- Sortowanie węgla.** Sposób — — a. Karl Wolinski. 1927 r. P. P. 7845. a 28
- Oddzielanie węgla.** Sposób — od skał płonnych. Alfred Artur Lockwood. 1927 r. P. P. 7885. a 28
- Płókanie.** Sposób i urządzenie do — ia węgla, rudy i in. pod. minerałów zapomocą strumienia wody. L. Hoois. 1927 r. P. P. 7957. a 5
- Odwadnianie i suszenie.** Sposób i urządzenie do — ia materiałów mineralnych i roślinnych. M. Jung. 1927 r. P. P. 7965. a 17

Metale.

Kl. 12.

- Ołów.** Sposób otrzymywania — iu z materiałów zawierających go w stanie niezwiązanym lub postaci związków. S. 8. Cochr. Smith. 1927 r. P. P. 6808. n 7

Hutnictwo, stopy oprócz wytwarzania żelaza.

Kl. 40.

- Stopy łożyskowe o dużej zawartości ołowiu.** Jacob Neurath. 1926 r. P. P. 6452. b 10
- Stopy.** Potrójne — łożyskowe miedzi, antymonu i ołowiu. Siegmund Deiches. 1926 r. P. P. 6621. b 2

- Piec do prażenia blyszczu cynkowego.** Georg Balz. 1927 r. P. P. 6902. a 4
- Stopy glinu i sposoby ich ulepszenia.** Aladar Pacz. 1927 r. P. P. 6813. b 19
- Wykładzina pieca elektrycznego do otrzymywania metali zapomocą destylacji.** I. G. Farbenindustrie A. G. 1927 r. P. P. 6903. c 16
- Piec do prażenia blyszczu cynkowego.** Georg Balz. 1927 r. P. P. 7149. a 33
- Skraplanie.** Sposób i aparat do — ia par cyku. Christianus Josephus Godefridus arts. 1927 r. P. P. 7093. a 34
- Usuwanie gazów.** Urządzenie do — trujących destylacyjnych z pieców hut cynkowych. Stanisław Sowiński. 1927 r. P. P. 7092. a 37
- Cyna.** Sposób otrzymywania zapomocą elektrolizy — y ze stopów zawierających cynę i ołów. Firma Jacob Neurath. 1927 r. P. P. 7168. c 10
- Chrom.** Sposób elektrolitycznego wydzielenia metalicznego — u. Rudolf Appel. 1927 r. P. P. 7018. c 12
- Osadzanie metali.** Sposób — zapomocą elektrolizy. Thomas William Stainer Hutchins. 1927 r. P. P. 7226. c 1
- Prażenie rud.** Sposób — siarkowych. Gustaw Ross. 1927 r. P. P. 7523. a 2
- Przeróbka.** Sposób — i rud, produktów hutniczych i stopów zapomocą rozłożenia zlepów krystalicznych. Harald Skappel. 1927 r. P. P. 7412. a 13
- Skraplanie par.** Sposób i urządzenie do — metalowych. The New Jersey Zinc Co. 1927 r. P. P. 7524. a 34
- Karbidy.** Sposób i urządzenie do wytwarzania trudnotopliwych — ów metali ciężkich i tp., a przede wszystkim karbidów wcfra mu i podobn. związków trudnotopliwych Gewerkschaft Wallram. 1927 r. P. P. 7522. e 46
- Stop do celów dentystycznych.** Jakób Jan Oberstein. 1927 r. P. P. 7438. b 21
- Metale.** Sposób otrzymywania — i. Harald Skappel. 1927 r. P. P. 7411. c 2
- Metale i stopy.** Sposób wytwarzania — ów. Ture Robert Haglund. 1927 r. P. P. 7521. c 12
- Stopy.** Sposób otrzymywania — ów ołowiu i cyny z odpadków hut przerabiających rudy ołowiane, zapomocą elektrolizy. Max Speichert. 1927 r. P. P. 7525. c 15
- Cynk.** Sposób i piec do elektrotermicznego wytwarzania — u. Filip Tharaldsen. 1927 r. P. P. 7478. c 16
- Cynk.** Sposób wytwarzania — u w piecu elektrycznym. Filip Tharaldsen 1927 r. P. P. 7642. c 16
- Odlociny.** Sposób oczyszczania. Fried. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 7688. a 17
- Ołów.** Sposób otrzymania — iu z rud produktów hutniczych. Fried. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 7763. a 18
- Cynk.** Sposób otrzymywania — u z rud siarkowych i przetworów hutniczych, zawierających siarkę. Fried. Krupp. Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 7647. a 33
- Tlenek cynku.** Sposób ulepszenia —, służącego do wyrobu kauczuku. The New Jersey Zinc Co. 1927 r. P. P. 7652. a 41
- Tlenek cynku.** Sposób i urządzenie do wytwarzania — u. The New Jersey Zinc Co. 1927 r. P. P. 7687. a 41
- Metale.** Sposób otrzymywania łatwo lotnych — i w piecu obrotowym. Fried. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 7761. a 41
- Przeróbka.** Sposób — i materiału, zawierającego cynk. Fried. Krupp Grusonwerk A. G. 1927 r. P. P. 7762. a 41
- Przerabianie rud.** Sposób — zawierających antymon, w szczególności rud cynkowych z zawartością antymonu. Zinnwerke Wilhelmsburg. G. m. b. H. 1927 r. P. P. 7669. a 45

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.