

VÁZBA CHLÓRU V SATURAČNEJ V-K KRIEDE

J. VAŠÁTKO, E. STANKOVIČ

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Výrobou saturačnej V-K kriedy a jej pozoruhodným insekticídny účinkom v poľnohospodárstve a v priemysle sme sa už zaoberali [Vašátko, Križan, 1; Vašátko, 2; Vašátko, 3].

Saturačná V-K krieda vyrobená z odpadového saturačného kalu nadobúda účinné vlastnosti vo dvoch základných procesoch: 1. plavením alebo centrifugovaním dostaneme jej výhodnejšie zloženie, resp. požadovaný pomer látok organických a anorganických (plavenie možno nahradiť odstredovaním alebo použitím hydrocyklónov); 2. chlórovaním preparát nielen vybielujeme, ale súčasne zvyšujeme aj jeho účinnosť významnú pre ochranu poľnohospodárskych plodín počas vegetácie, resp. skladovania.

Nerovnorodosť častíc sedimentovanej vrstvy saturačného kalu dala už svojho času popud k vypracovaniu spôsobu recirkulácie prvej kalnej presaturovanej šťavy na progresívne predčerovanie D-V [Wiklund, Lindblad, 4; Andersson, Ask, 5]. Pri tomto spôsobe ide o tvorbu agregátov kalových častíc o rôznom pomere organických látok (proteíny, pektíny) a anorganických látok (CaCO_3), ktoré môžeme kvalitatívne identifikovať napr. vyfarbovaním metylénovou modrou. Plavením, resp. centrifugovaním dostávame potom frakcie o rôznom pomere organických a anorganických látok.

Chlórovanie saturačného kalu vyplynulo z pôvodných experimentálnych skúseností o úspešnom využití účinku chlóru na bakteriálnu kontamináciu repnej šťavy, vyvolávajúcu často početné prevádzkové ťažkosti [Dědek, Vašátko, 6; Vašátko, 7; Vašátko, Jelínek, 8; Vašátko, 9].

Priebeh a výsledok chlorácie závisí od stavu saturačného kalu, resp. od dĺžky doby jeho uskladnenia, od obsahu vody a od spôsobu chlórovania [Vašátko, Križan, 1; Vašátko, 2; Vašátko, 3]. Množstvo organických látok sa spravidla po chlórovaní a plavení zníži z pôvodných 15—20 % na 5—7 %. Tento zvyšok obsahuje organické zlúčeniny chlóru vytvorené počas chlórovania. Chlór okrem toho je viazaný v preparáte aj na anorganické prvky vo forme chloridov, ktoré sa plavením neodstránili.

Predmetom tejto práce je stanovenie chlóru v saturačnej V-K kriede, ktorú sme vyrobili v uplynulých rokoch v našich cukrovaroch. Sledovali sme jednak celkový obsah chlóru, jednak spôsob jeho väzby. Zisťovali sme množstvo chloridov, aktívneho chlóru a voľný chlór. Ďalej sme sledovali závislosť obsahu aktívneho chlóru od spôsobu chlórovania a úbytok dusíka pri chlórovaní. Porovnávali sme aj insekticídnu aktivitu chlórovaného a nechlórovaného saturačného kalu. Tieto pokusy sme vykonali s čerstvým saturačným kalom.

Experimentálna časť

A. Skúšky sa vykonali r. 1956 so saturačnou V-K kriedou vyrobenou v rokoch 1952, 1955 a 1956. Saturačná V-K krieda z roku 1952 bola chlórovaná len v suspenzii, saturačná V-K krieda z roku 1955 bola chlórovaná v suspenzii a po plavení aj vo vzdušne suchom stave. Saturačná V-K krieda z roku 1956 bola chlórovaná jednak v suspenzii, jednak znovu aj vo vzdušne suchom stave.

1. Stanovenie celkového chlóru

Stanovenie celkového chlóru v saturačnej V-K kriede sa vykonalo metódou Grote—Krekelerovou [10]. Navážené množstvo vzorky na platinovej lodičke sa spaľovalo 40 minút v kremennej spaľovacej trubici v prúde kyslíka. Chlór sa zachytával v absorpčnej rúrke, kde sa 8 % vodným roztokom siričitanu sodného zredukoval na chlorid. Po spálení látky a absorbovaní chlóru sa obsah absorpčnej rúrky spolu so zvyškom v platinovej lodičke povaril 10 minút za prídania 10 ml 20 % H_2SO_4 . Tým sa odstránil SO_2 , ktorý ruší pri potenciometrickom stanovení chloridov. Chloridy sa stanovili argentometricky potenciometrickou titráciou za použitia kalomelovej a striebornej elektródy. Prídanie popola v platinovej lodičke do absorpčného roztoku bolo nevyhnutné preto, lebo chlór sa čiastočne viazal na CaO vzniknutý rozkladom CaCO_3 , za vzniku CaCl_2 , takže neprešiel do absorpčnej rúrky.

2. Stanovenie množstva chloridov

Chloridy v saturačnej V-K kriede sa stanovili rozpustením vzoriek v nepatrnom nadbytku HNO_3 , pričom CaCO_3 prešiel v rozpustný $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Chloridy sa stanovili argentometricky potenciometrickou titráciou.

Rozdiel medzi množstvom celkového chlóru a množstvom chloridov sa posudzoval ako organicky viazaný chlór.

3. Určovanie aktívneho chlóru

a) Dôkaz aktívneho chlóru benzidínovou skúškou

Zrníčko saturačnej V-K kriedy sa uložilo do stredu kruhového filtračného papiera značky Schleicher—Schüll s modrou páskou. Po nakvapnutí nasýteného roztoku benzidínu v 2 % kyseline octovej [Reindel, Hoppe, 11] objavila sa po niekoľkých minútach okolo zrníčka modrá škvrna.

b) Stanovenie aktívneho chlóru

Aktívny chlór v saturačnej V-K kriede sa stanovil jodometricky. Návažky 2 až 3 g vzorky sa rozpustili v miernom nadbytku zriedenej HCl . Titrácia vylúčeného jódu roztokom 0,01 N tiosíranu sodného sa vykonala po 2 hodinách. Pre spresnenie analytických výsledkov pri stanovení aktívneho chlóru sa vykonali skúšky na prítomnosť oxydačných látok v nechlórovanom saturačnom kale. Analýza sa vykonala analogickým spôsobom ako vlastné stanovenie aktívneho chlóru. Titráciu vylúčeného jódu po dvoch hodinách sa zistilo, že nechlórovaný kal obsahuje len stopy aktívnych zlúčenín (maximálne 0,003 %, počítané na chlór).

4. Stanovenie obsahu voľného chlóru

Približne 100 mg vzoriek sa rozpustilo v nepatrnom nadbytku HCl a priamo sa titrovalo 0,01 % roztokom metyloranže vo vode [Litvinenko, Rozovskij, 12]. Výsledky analýzy sú uvedené v tab. 1.

Tabulka 1
Obsah chlóru v saturačnej V-K kriede

Rok prípravy	Celkové množstvo chlóru v %	Množstvo chloridov v %	Pomer chloridov k organicky viazanému chlóru	Množstvo organicky viazaného chlóru v %	Množstvo aktívneho chlóru v %	Pomer celkového chlóru k aktívnemu chlóru	Množstvo voľného chlóru v %
1952	0,340	0,238	2,3 1	0,102	0,095	3,58 1	0
1955	0,630	0,486	2,35 1	0,144	0,066	10 : 1	0
1956 chlórovaná dvakrát	0,548	0,445	4,27 1	0,103	0,054	10 1	0
1956 chlórovaná raz	0,126	0,058	0,86 1	0,068	0,044	2,86 1	0

B 1. Príprava vzoriek saturačnej V-K kriedy

Približne 200 g saturačného kalu s obsahom vody 11 % sa chlórovalo vo valcovitej nádobe privádzaním chlóru z bomby, pričom chlór prechádzal vrstvou kalu o hrúbke 15 cm. Dôležitým ukazovateľom pre priebeh chlorácie bolo dosiahnutie „bodu premeny“, t. j. prvých stôp voľného chlóru, ktorý sa určil metyloranžou po prerušení chlorácie. Chlórovaný saturačný kal sa potom podľa toho rozdelil takto:

- chlórovaný saturačný kal nereagujúci s metyloranžou po prerušení chlórovania;
- kal s obsahom voľného chlóru, ktorý odfarboval roztok metyloranže.

Chlórovaný kal sa pre pokusy v ďalšom uvedených použil jednak neupravený, jednak premývaný vodou až do vymiznutia reakcie na voľný chlór a ióny Cl^- v odtokajúcom filtráte.

Pri sledovaní voľného chlóru v chlórovanom kale sme zistili, že kal uzavretý vzduchotesne v sklenej nádobe obsahuje voľný chlór i po niekoľkých dňoch, ale jeho množstvo plynule klesá.

Ďalej sme zistili, že „bod premeny“ sa dosiahne po úplnom vybielení saturačného kalu chlórom. Vybielenie teda môžeme považovať prakticky za dosiahnutie „bodu premeny“.

V tab. 2 sú uvedené množstvá aktívneho chlóru v saturačnej V-K kriede, ktorá bola chlórovaná za uvedených podmienok. Z tab. 2 vyplýva, že dosiahnutie „bodu premeny“ pri chlórovaní, ako aj premývanie preparátu majú dôležitý význam pre množstvo aktívneho chlóru.

Tabuľka 2

Obsah aktívneho chlóru a dusíka v saturačnej V-K kriede

Spôsob prípravy	Množstvo aktívneho chlóru stanovené po vysušení v %	Množstvo aktívneho chlóru stanovené 1 mesiac po vysušení v %	Celkové množstvo dusíka v nechlórovanom kale v %	Množstvo dusíka po chlórovaní v %
chlórovaná saturačná V-K krieda neúplne vybielená, nepremytá	0	0	0,34	0,17
chlórovaná saturačná V-K krieda neúplne vybielená, premytá	0	0	0,34	0,14
chlórovaná saturačná V-K krieda úplne vybielená, nepremytá	0,027	0	0,34	0,17
chlórovaná saturačná V-K krieda úplne vybielená, premytá	0,085	0,082	0,35	0,14

2. Ubúdanie aktívneho chlóru v závislosti od teploty

Premytý a na vzduchu vysušený chlórovaný kal stráca rýchle aktívny chlór po zahriatí na 100 °C a po 1 hodine už vôbec neobsahuje aktívny chlór. Pri zahriatí na 60 °C

je úbytok oveľa menší; po 6 hodinách ubudlo len 10 % aktívneho chlóru a po 30 hodinách 40 % aktívneho chlóru.

Pre posúdenie vhodného spôsobu sušenia chlórovaného a premytého saturačného kalu sme zisťovali zníženie obsahu aktívneho chlóru v kale vysušenom pri laboratórnej teplote a pri zvýšenej teplote. Úbytok aktívneho chlóru v kale vysušenom pri 20 °C priebehom niekoľkých dní a sušenom 4 hodiny pri 60 °C bol prakticky rovnaký. Tým sa dokázalo, že je možné skrátiť dobu sušenia V-K kriedy bez väčších strát aktívneho chlóru a tým aj bez poklesu insekticídneho účinku.

3. Zníženie celkového množstva dusíka v kale po jeho chlórovaní

Dusík sme stanovovali mikrokjeldahlom s návažkami 300—400 mg vzoriek. Množstvo dusíka v pôvodnom kale bolo 0,34 %. Po jeho chlórovaní toto množstvo sa rýchle znížilo ešte pred dosiahnutím „bodu premeny“ na 0,17 %, teda o 50 %. Pri ďalšom chlórovaní sa však množstvo dusíka už neznižovalo. Pri premyvaní došlo k pomerne malému zníženiu dusíka, z 0,17 % na 0,14 %. Celková strata dusíka po chlórovaní a premyvaní teda bola 59 %.

4. Porovnanie insekticídneho účinku nechlórovaného a chlórovaného saturačného kalu

Pri experimentálnom zistení insekticídneho účinku saturačnej V-K kriedy sa vychádzalo z predpokladu, že tento účinok je vyvolaný jednak vysokým stupňom disperzity, jednak chlórovanými zložkami kalu. Vzhľadom na tento predpoklad stanovil sa insekticídny účinok:

- a) nechlórovaného saturačného kalu,
- b) chlórovaného saturačného kalu nepremytého,
- c) chlórovaného saturačného kalu premytého.

Pokus sa vykonal na hmyze *Musca domestica* pod Lang—Weltovými zvonmi. Rozprášilo sa 100 mg vzorky, ktorá sa pred použitím sušila 2 hodiny pri 60 °C. Po rozprášení vzoriek sa pozoroval účinok už po niekoľkých minútach. Muchy strácali stabilitu. Po jednej hodine sa tento príznak postupne zosilňoval a v prípade použitia chlórovaného premytého kalu dochádzalo k tremoru i k usmrteniu múch. Výsledky skúšky na insekticídny účinok rôzne pripraveného kalu (a, b, c) sú uvedené v tab. 3.

Pri ďalšom pokuse, keď sa použili preparáty s väčšou vlhkosťou, bola doba potrebná na tremor a na usmrtenie múch približne 5 krát väčšia. V takomto prípade častice preparátu boli zlepované, čo sa neodstránilo ani ich rozprášením pod tlakom 5 atm. Naproti tomu vysušené vzorky sa po rozprášení udržali vo víriacom stave vo vzduchu približne 20—25 minút a postupne klesali podľa veľkosti čiastočiek.

Diskusia

Napriek tomu, že množstvo pridaného chlóru sme v saturačnej V-K kriede vyrobenej v staršom období nestanovili, musíme podľa obsahu aktívneho chlóru usúdiť, že „bod premeny“ sa dosiahol. Množstvo chloridov anorganických prvkov závisí od spôsobu plavenia, s čím súvisí aj celkové množstvo chlóru.

Obsah aktívneho chlóru je závislý od stupňa chlórovania a od spôsobu premyvania, resp. plavenia. Najvyšší obsah aktívneho chlóru má saturačná V-K

Tabulka 3

Porovnanie insekticídneho účinku chlórovaného a nechlórovaného saturačného kalu

Druh kalu	Počet usmrtených múch v % po 4 hod.	Počet múch ležiacich v tremore v % po 4 hod.
nechlórovaný saturačný kal	5	45
chlórovaný saturačný kal nepremytý	8	52
chlórovaný saturačný kal premytý	40	45

krieda chlórovaná až po dosiahnutie „bodu premeny“ a premytá po chlórovaní. Obsah aktívneho chlóru klesá v tomto prípade v závislosti od času len nepatrne. Možno to potvrdiť aj skutočnosťou, že saturačná V-K krieda ešte aj po niekoľkoročnom uskladnení obsahuje aktívny chlór.

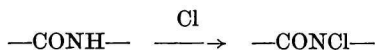
Pri chlórovaní vznikajú v saturačnej V-K kriede anorganické chloridy, chlórnan vápenatý a organické chlórované produkty, medzi ktorými sa nachádzajú chlórované aminozlúčeniny. Tieto obsahujú aktívny chlór viazaný na dusík. Aktívny chlór viazaný na dusík sa však v prítomnosti organických zlúčenín, ako aj v prítomnosti ich štiepných produktov vznikajúcich pri chlórovaní stráca, pretože dochádza k ich ďalšej chlorácii. Tento proces prebieha hneď pri zavádzaní chlóru do suspenzie kalu, keď organické zlúčeniny sú postupne odbúravané. Plavením chlórovanej saturačnej V-K kriedy odstráni sa prevažná časť organických látok a ich štiepných produktov vytvorených pri chlórovaní, takže obsah aktívneho chlóru klesá len nepatrne.

Podobné výsledky sme dosiahli s chlórovaným vaječným albumínom, o čom podávame ďalšiu zprávu.

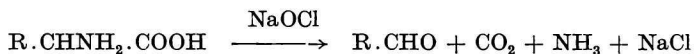
K intenzívnejšej strate aktívneho chlóru dochádza v prvých fázach sušenia. Pri tomto treba počítať aj so špecifickou chloráciou vytvorených organických zlúčenín s obsahom aktívneho chlóru viazaného na dusíku. Pri sušení chlórovanej saturačnej V-K kriedy pri 60 °C dochádza síce k rýchlejšej strate aktívneho chlóru v dôsledku zvýšenia teploty, lebo toto podporuje chloračné pôsobenie organických látok s obsahom aktívneho chlóru, avšak chlórovaný saturačný kal sa v praxi podstatne rýchlejšie vysuší, takže doba pôsobenia látok obsahujúcich aktívny chlór sa skrúti. Chloračné pôsobenie týchto látok vo vodnom roztoku alebo za vlhkého stavu je rýchlejšie než za suchého stavu. Jed-

nako však postupné pomalé ubúdanie aktívneho chlóru je možné aj vo vysušenom preparáte.

Podľa našich úvah aktívny chlór obsahujú najmä proteíny, resp. ich niektoré štiepne produkty, v ktorých chlór je viazaný na dusík v polypeptidických väzbách. Substitúciu vodíka chlórom v polypeptidických väzbách predpokladal už Dakin [13]:



Väzba chlóru na dusíku α -aminokyselín je menej pravdepodobná, keďže tieto sa rozkladajú pôsobením alkalického chlórnanu na príslušný aldehyd za dezaminácie a dekarboxylácie [Langheld, 14]:



Aminokyseliny, resp. iné nízkomolekulové degradované produkty chlórovania proteínov odstraňujú sa okrem toho plaviacou vodou. Proteíny vytvárajú pri čerení a saturácii vápna agregáty s čiastočkami CaCO_3 , ktoré v značnej miere sú zastúpené aj v saturačnej V-K kriede, lebo pri plavení sa neuvolňujú. V zhode s týmto je i naše zistenie, že obsah dusíka pri premývaní chlóranej saturačnej V-K kriedy sa zníži len pomerne málo.

Znižovanie množstva dusíka v saturačnej V-K kriede chlórovaním pokračuje do určitého stupňa. Vysvetľujeme to tým, že chlórovaním kalu dochádza k postupnému odbúraniu makromolekuly proteínu za vzniku degradačných produktov. Odbúrание proteínu v určitom stupni chlórovania sa však spomaľuje, resp. i zastavuje v dôsledku rôznej kvality polypeptidických väzieb, ktoré sú voči chlóraniu viac alebo menej odolné. V závere procesu ostávajú už len aminokyseliny spojované polypeptidickými väzbami, ktoré sú voči chlóraniu také odolné, že sa pri ďalšom chlórovaní už neštiepia. K podobným experimentálnym výsledkom dospeli aj Herken a Schunk [15] pri chlórovaní dipeptidov, tripeptidov, a polypeptidov. Podľa ich zistení množstvo uvoľneného dusíka, ako aj CO_2 závisí od kvality polypeptidických väzieb, najmä od toho, aké aminokyseliny sú vzájomne spojené.

Predpokladáme, že vodík na dusíku takýchto polypeptidických väzieb je substituovaný chlórom, ktorý je viazaný vo forme aktívneho chlóru.

Chlórovaním aminokyselín a bielkovín sa zaoberalo niekoľko autorov [Cross, Bevan, Briggs, 16; Langheld, 14; Dakin, 13; Engfeldt, 17; Salkowski, 18; Wright, 19, 20; Vandavelde, 21, 22, 23, 24; Lieben, Bauminger, 25; Norman, 26; Gehrman, Remmer, 27; Bartmann, Gehrman, Remmer, 28; Schormüller, Ballschmieter, 29].

Pri chlórovaní saturačnej V-K kriedy musíme počítať aj s tvorbou chlórnanu vápenatého, resp. chlórnanu alkálií vznikajúcich z hydroxydu vápenatého, resp. z alkálií pochádzajúcich z alkalických solí mastných kyselín. Tieto chlór-

nany pôsobia, pravda, rovnako chloračne. Substitučné reakcie alkalického chlórnanu, napr. substitúcia vodíka na dusíku, ako je známe, prebiehajú ľahšie než účinkom voľného chlóru. pH prostredia sa zníži pri chlórovaní kalu aj po dosiahnutí „bodu premeny“ z 10,4 len asi na 9,4, takže prostredie ostáva ešte naďalej alkalické. Plavením kalu dochádza však k strate rozpustného chlórnanu vápenatého, resp. iných alkalicky reagujúcich látok. Preto alkalická reakcia prostredia po dokonalom premytí sa zníži až na pH 7 a potom ostávajú v saturačnej V-K kriede len látky obsahujúce aktívny chlór organického pôvodu. Možno predpokladať, že chlórovaná saturačná V-K krieda stratí aktívny chlór z chlórnanu pomerne rýchlo, lebo ostávajúce organické látky, resp. ich štiepne produkty sa ďalej chlórujú.

Za účelom získania saturačnej V-K kriedy s najvyšším obsahom aktívneho chlóru je účelné nechať kal ešte určitý čas po chlórovaní vo vodnej suspenzii, ktorá obsahuje ďalej reagujúci voľný chlór. Tak dochádza k dokonalejšiemu chlórovaniu organických látok zvyšujúcim voľným chlórom. Plavením kalu zabránime väčším stratám aktívneho chlóru. Strata voľného chlóru z vodnej suspenzie kalu závisí od jej hustoty; redšia suspenzia kalu udržuje voľný chlór po dlhšiu dobu, kým hustejšia suspenzia stráca chlór rýchlejšie. Avšak na vybielenie saturačnej V-K kriedy sa spotrebuje menšie množstvo chlóru, ak je suspenzia saturačného kalu pri chlórovaní hustejšia [Vašátko, Križan, 1]. Pre získanie väčšieho množstva aktívneho chlóru je dôležité, aby pri chlórovaní saturačného kalu sa dosiahol „bod premeny“ a vykonalo sa jeho plavenie.

Uviedli sme, že insekticídny účinok saturačnej V-K kriedy je ovplyvnený vysokým stupňom disperzity použitého kalu, a to či už chlórovaného alebo nechlórovaného. Saturačná V-K krieda s obsahom aktívneho chlóru je však vždy účinnejšia, ako sme to uviedli na pokusoch s *Musca domestica*. Okrem toho dôležitá je značná adhézia použitého výrobku.

Pokiaľ ide o mikrobiologický účinok niektorých organických zlúčenín s obsahom aktívneho chlóru, musíme poznamenať, že podľa výsledkov H. D. Dakina [13] tieto látky boli účinné až po koncentráciu 10^{-5} až 10^{-6} , pričom rozličné mikroorganizmy prejavovali rôznu odolnosť. Túto skutočnosť treba brať do úvahy pri použití saturačnej V-K kriedy ako ochranného prostriedku najmä pri skladovaní cukrovej repy, pretože koncentrácia aktívneho chlóru v saturačnej V-K kriede je oveľa vyššia než minimálna ešte účinná koncentrácia. O mikrobiologickom účinku saturačnej V-K kriedy, ako aj chlórovaného proteínu podrobnejšiu zprávu podáme neskoršie.

Súhrn

V práci sme sa zaoberali väzbou chlóru v saturačnej V-K kriede. Preto sme stanovili obsah celkového chlóru, množstvo chloridov, aktívneho chlóru a voľ-

ného chlóru. Vykonali sme pokusy na prípravu saturačnej V-K kriedy s vyšším obsahom aktívneho chlóru. Zapodievali sme sa otázkou zníženia množstva dusíka pri chlоровaní kalu. Skúšali sme insekticídny účinok chlоровanej saturačnej V-K kriedy v porovnaní s nechlоровaným výrobkom. Výsledky boli predmetom diskusie. V pokusoch pokračujeme.

СЦЕПЛЕНИЕ ХЛОРА В САТУРИРОВАННОМ В-К МЕЛУ

И. ВАШАТКО, Е. СТАНКОВИЧ

Отдел глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

В работе мы исследовали сцепление хлора в сатурированном В-К меду. Для этого мы определили содержание общего хлора, количество хлоридов, активного хлора и хлора свободного. Были проведены опыты с целью приготовления сатурированного В-К мела с высшим содержанием активного хлора. Также был исследован вопрос понижения содержания азота при хлорировании фильтрпрессной грязи. Кроме того было исследовано инсектицидное действие хлорированного сатурированного В-К мела в сравнении с продуктом нехлорированным. Полученные результаты были предметом дискуссии. Опыты проводятся далее.

Поступило в редакцию 6. 5. 1959 г.

BINDUNG DES CHLORS IN DER V-K SCHLÄMMKREIDE

J. VAŠÁTKO, E. STANKOVIČ

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit befassten sich die Autoren mit der Bindung des Chlors in der V-K Schlammkreide. Zu diesem Zwecke wurde der Gesamtgehalt an Chlor, die Menge der Chloride, des aktiven Chlors und des freien Chlors bestimmt. Es wurden Versuche zur Herstellung von V-K Schlammkreide mit einem höheren Gehalt an aktivem Chlor durchgeführt. Die Autoren befassten sich ferner mit der Frage der Erniedrigung der Stickstoffmenge beim Chlorieren des Satturationschlammes. Schliesslich wurde die insektizide Wirkung chlorierter V-K Schlammkreide im Vergleich mit dem nichtchlorierten Produkt geprüft. Die Ergebnisse dieser Arbeit waren Gegenstand einer Diskussion. Diese Versuche werden fortgesetzt.

In die Redaktion eingelangt den 6. 5. 1959

LITERATÚRA

1. Vašátko J., Križan V Chem. zvesti 7, 299 (1953). — 2. Vašátko J., Z. Zuckerindustrie 7, 544 (1957). — 3. Vašátko J., Z. Zuckerindustrie 8, 23 (1958). — 4. Wiklund O., Lindblad L., Socker 5, 157 (1949). — 5. Wiklund O., Ander-

sson G., Ask W., Socker 6, 93 (1950). — 6. Dědek J., Vašátko J., Bull. Assoc. Chim. Sucre 54, 5 (1937). — 7. Vašátko J., Listy cukrovar. 56, 155, 159 (1937—1938). — 8. Vašátko J., Jelinek B., Listy cukrovar. 57, 181 (1938—1939). — 9. Vašátko J., Čistenie repnej šťavy, Bratislava 1950. — 10. Grote W Krekeler H., Angew. Chem. 46, 106 (1933).

11. Reindel F., Hoppe W Chem. Ber. 87, 1103 (1954). — 12. Litvinenko P. M., Rozovskij V S., Gigiena i sanit. 1, 52 (1954). — 13. Dakin H. D., Brit. Med. J. 2, 318 (1915). — 14. Langheld K., Chem. Ber. 42, 332 (1909). — 15. Herken H., Schunk J., Arch. exptl. Pathol. Pharmakol. 206, 102 (1949). — 16. Cross C. F., Bevan E. J., Briggs J. F., Chem. Ztg. 32, 369 (1908). — 17. Engfeldt N. O., Z. physiol. Chem. 121, 18 (1922). — 18. Salkowski E., Biochem. Z. 136, 169 (1923). — 19. Wright N. Ch., Biochem. J. 20, 524 (1926). — 20. Wright N. Ch., Biochem. J. 30, 1661 (1936).

21. Vandevelde Alb. J. J., Rec. trav. chim. Pays Bas 45, 825 (1926). — 22. Vandevelde Alb. J. J., Rec. trav. chim. Pays Bas 46, 133 (1927). — 23. Vandevelde Alb. J. J., Rec. trav. chim. Pays Bas 46, 590 (1927). — 24. Vandevelde Alb. J. J., Rec. trav. chim. Pays Bas 47, 458 (1928). — 25. Lieben F., Bauminger B., Biochem. Z. 261, 387 (1933). — 26. Norman M. F., Biochem. J. 30, 484 (1936). — 27. Gehrman K., Remmer H., Arch. exptl. Pathol. Pharmakol. 215, 342 (1952). — 28. Bartmann K., Gehrman K., Remmer H., Arch. exptl. Pathol. Pharmakol. 215, 433 (1952). — 29. Schormüller J., Ballschmieter H., Deutsch. Lebensmitt. Rundschau 48, 136 (1952).

Došlo do redakcie 6. 5. 1959

Adresa autorov:

Akademik Jozef Vašátko, prom. biochemik, Ludovít Stankovič, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.