

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU

Klasa 53 (3)



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Izdan 1 novembra 1933.

PATENTNI SPIS BR. 10471

I. G. Farbindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen — I. G. Werk,
Nemačka.

Postupak za konzerviranje svežeg sena.

Prijava od 23 decembra 1932.

Važi od 1 maja 1933.

Traženo pravo prvenstva od 22 januara 1932 (Nemačka).

Ovaj se pronalazak odnosi na konzerviranje svežeg sena, a naročito na konzerviranje svežeg sena dodavanjem kakve kiselije materije.

Poznato je da se zeleno seno može konzervirati dodavanjem kiselina, na pr. mravlje kiseline, hlorovodonične i fosforne kiseline; ali za širu primenu postupka od bitne je važnosti cena kiselina. Najjeftinija među kiselinama — hlorovodonična kiselina — može se transportovati jedino u vodenom rastvoru od oko 30% i mora se pakovati u balonima, usled čega nastaju veliki troškovi usled lomljenja, gubitka, prevoza i t. d. Otuda je došla želja potrošača, da imaju jedinjenje koje bi se moglo prenositi bez pakovanja u skupom materijalu, na pr. balonima, i koje bi pružilo podesno ežljeno sredstvo za konzerviranje.

Po ovom pronalasku opaženo je, da su podesna sredstva za konzerviranje oksidi i hlorid fosfora, fosforni pentoksid i fosforni trioksid, fosforni oksihlorid, a fosforni trihlorid i fosforni pentahlorid su isto tako podesni za tu svrhu. Na taj način, na pr. fosforni pentahlorid se razlaže pri rastvoru u vodi tako, da se sa jednim molom pentahlorida stvaraju jedan mol fosforne kiseline i 5 mola hlorovodonične kiseline. Dejstvo konzerviranja nastaje usled prisutne količine H jona. Dejstvo od 1000 kg hlorovo-

donične kiseline od 30% odgovara količini od oko 220 kg fosfornog pentahlorida.

Dalja dobra strana fosforne kiseline i smeša hlorovodonične — fosforne kiseline je u tome, što se dodavanjem fosforne kiseline senu povišava hranljiva vrednost sena i, kako se jedan deo fosfora javlja u izmetu, to je vrednost gnojiva isto tako povišena.

Zatim je utvrđeno da prisustvo fosforne kiseline u zelenom senu katalitičkim putem utiče na obrazovanje mlečne kiseline.

Dalja dobra strana je u tome, što se fosforni oksidi i hloridi mogu lako i jeftino držati na stovarištu, što nije slučaj sa hlorovodoničnom kiselinom usled njene velike zapremine i specijalnih potrebnih smetišta, što sve povišava troškove držanja. Ovo je od važnosti, jer se sredstva za konzerviranje, naravno, mogu jedino upotrebiti u letnjim mesecima.

Pri rastvaranju fosfornih oksida ili hlorida u vodi ili vodenih rastvora obrazuje se fosforna kiselina odn. smeše fosforne hlorovodonične kiseline. Ovaj je pak proces vrlo opasan usled vrlo žestoke reakcije. Ako se ove materije pakuju u zatvorenim sudovima one se mogu podesno i sigurno rastvarati. Na taj način postiže se vrlo zgodno doziranje. Pakovanje fosfornih hlorida, usled velike hemiske moći reakcije skopčano je sa teškoćama naročito

u pogledu zatvaranja sudova napunjenih ovim materijama.

Prema jednoj odlici pronalaska fosfori hloridi ili oksidi pakuju se u metalnim sudovima, čija su dna ili poklopci zaliveni, zavareni ili zatopljeni. Zavarivanje se može izvršiti električno.

Kao materijal za pakovanje može se primeniti ne samo bakreni lim i poolovljeni gvozdeni lim već isto tako običan gvozdeni lim, na pr. beli lim i crni lim, naravno da je poklopac hermetički zatvoren na pr. varenjem. Takvo pakovanje je nepromočivo za vlagu i vazduh i može se načiniti naročito hermetičnim kada se za zatvaranje uzme na pr. olovo, guma, asfalt i t. d. Sredstva za hermetičnost mogu se postići špricanjem na obodu poklopca ili dna ili isto tako upotrebom masivnih prstenova. Sadržina suda se rastvara stavljanjem istog u vodu, pošto se prethodno na nekoliko mesta izbuši. Dobro je da se sud optegeti tako da on stoji na dnu suda sa vodom.

Pri rastvaranju fosfornog pentahlorida u vodi ili vodenim rastvorima postaje jako razlaganje i silno obrazovanje hlorovodonične kiseline, što stvara velike neprilike, jer prah usled svoje male težine ostaje na vodi i drži se u suspenziji usled obrazovanja gasa.

Po jednoj drugoj odlici pronalaska opaženo je da se fosfori pentahlorid može lako rastvoriti u vodi, kada se uprašena materija sabija u cilindričnom kalupu. Time je težina praha znatno povećana i posle sabijanja težina dolazi do 1.0 čak i do 2.0. Pentahlorid u presovanom obliku tone odmah kada se sipa u vodu ili vodeni rastvor. Obrazovane gasove voda odmah upija.

Zatim po pronalasku soli mravlje kiseline na pr. natrium-formiat, kalium-formiat i t. d. i oksidi ili hloridi fosfora, na pr. fosfori trioksid, pentoksid, fosfori trioksi i -pentahlorid istovremeno se upotrebljuju za konzerviranje zelenog sena. Time je omogućeno stvoriti kiseline za konzerviranje svake željene koncentracije kao i smeše fosforne kiseline sa drugim solima, na pr. smeše mravlje i hlorovodonične kiseline svake srazmere. Na taj način, na pr. pri rastvaranju jednog mola fosfornog pentahlorida u vodi obrazuju se 5 mola hlorovodonične kiseline i jedan mol fosforne kiseline, pomoću koje se mravlja kiselina može proizvesti iz odgovarajuće količine soli mravlje kiseline.

Zatim po pronalasku može se načiniti smeša fosfornih hlorida i soli hlorosulfonske kiseline, koja reagira sa vodom uz obrazovanje hlorovodonične kiseline, sum-

porne i fosforne kiseline. Smeša se lako može pakovati u sudovima, koji se buše pre upotrebe i onda stavljaju u vodu. Da bi se izbeglo plovljenje suda po površini vode, sudovi se opterećuju metalima, kamenjem i t. d.

Pronalazak je objašnjen sledećim primerima ali bez ograničenja na iste:

Primer 1: 10 kg fosfornog pentahlorida presuje se u cilindričnom kalupu pomoću hidraulične prese. Presovani fosfori pentahlorid pakuje se u sud od 5 litra od crnog lima, koji se električno zavari. Rastvaranje fosfornog pentahlorida biva tako, što se sud opterećen gvožđem buši pomoću eksera na raznim mestima i stavlja u bure od 200 l vode. Odmah po potapanju suda u vodu nastaje razlaganje fosfornog pentahlorida uz jako šuštanje. Posle nekoliko minuta šuštanje prestaje, što pokazuje, da je dovršeno rastvaranje. Sud i teg vade se iz vode, teg suši i čuva za dalju upotrebu. Kiseli rastvor tako obrazovan, koji sadrži u jednom litru 43.9 grama hlorovodonične kiseline i 23.5 grama fosforne kiseline posipa se na svaki sloj gusto zbijenog sena.

Primer 2: 208 delova po težini fosfornog pentahlorida i 138 delova po težini natriumove soli hlorosulfonske kiseline dobro se mešaju i pakuju u sud. Zatvoreni sud se buši i stavlja u 10000 delova po težini vode. Dobija se kiseli rastvor, koji sadrži u jednom litru 21.9 grama hlorovodonične kiseline, 4.9 grama sumporne kiseline i 9.8 grama fosforne kiseline.

Primer 3: 4.16 delova po težini fosfornog pentahlorida i 1.10 delova po težini natriumove soli pirohlorosulfonske kiseline dobro se mešaju i pakuju u sud. Sud, koji je opterećen, buši se i stavlja u 100 delova vode. Čim se načini rastvor, dobija se kiseli rastvor, koji sadrži u jednom litru 38.3 grama hlorovodonične kiseline, 7.4 grama sumporne kiseline i 19.6 grama fosforne kiseline.

Primer 4: Zavareni limeni sud sa 5 kg fosfornog trihlorida buši se na četiri mesta, opterećuje i stavlja u 100 l vode. Razlaganje fosfornog trihlorida sa vodom biva sa potpunom sigurnošću i bez javljanja gasova na površinu vode. Posle 5 minuta sadržina suda se potpuno rastvara i obrazuje kiseli rastvor, koji sadrži u jednom litru 39.8 grama hlorovodonične kiseline i 35.6 grama fosforne kiseline.

Primer 5: Za konzerviranje zelenog sena svaki sloj sena se posipa kalciumformiatom i prska rastvorom načinjenim po uputstvima iz primera 1.

Primer 6: 4500 kg livadske trave, koja je smeštena u obojeni cementni silo, po-

stojan za kiseline, prska se sa kiselim rastvorom dobivenim po upustvima iz primera 1. Seno se dobro gaji, tako da se ukloni vazduh, koji smeta konzerviranju. Čim se silo napuni, gornji se sloj pokriva sa nešto više kiselog rastvora i seno se dobro zatrpa ilovačom. Posle 8 nedelja pravi se proba, koja daje pH vrednost od 3,8, i masa sadrži 1,4% tečne kiseline, 0,3% sirćetne kiseline i nimalo butirične kiseline. Gubitak u hranljivim materijama ceni se na oko 8%, dok se u plastu sena ovaj gubitak ceni do 30%. Ovako konzervirano seno može se davati kao prvoklasno sveže seno.

Patentni zahtevi:

1. Postupak za konzerviranje svežeg se-

na (sveže stočne hrane), naznačen time, što se sveže seno dovodi u dodir sa vodenim rastvorom, koji se dobija reakcijom vode sa nekim fosfornim oksidom ili hloridom.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se fosforni oksid ili hlorid pakuje u zatvorene, zavarene ili zatopljene sudove, koji se posle bušenja — i ako treba opterećavanja — stavljaju u vodu ili vodeni rastvor.

3. Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se soli mravlje kiseline i/ili soli sulfonske kiseline dodaju tečnosti za konzerviranje ili samom svežem senu.

Kočinčević, trgovac, Zagreb, Jugoslavija.

Postupak za izradu praška, koji povećava nutritivnost i masnoću mlijeke kod krava.

Prijava od 8 juna 1932.

Visti od 1 decembra 1933.

Svrha je ovog pronalaska, da se napravi prašek, koji, pomiješan sa napojem, daje se za hranjenje vjagrima i u određenoj količini za široka stada hrane kravama, ovčama i koza, a djeluje tako da ove životinje, da povećava esencijoznost njihovih sekreta mliječnog sastava i povećava njihovu djelatnost, da bi se poboljša mliječnost mliječnog i sadržaj masnoće u mliječi.

U te svrhu potrebiti prašek dobiva se na sljedeći način:

Pod vakuum tlakom dobro se pomiješa masa koja sastoji od:

25 dijela lička *Plagioloch Tourn* (*Lentiginosus*),

25 dijela *Scilla Lili* pulve sublt. ili

25 dijela *Silybum* biljke pulve sublt.

25 dijela *Conglutina* (iz lupina).

Prašek masa stavi se u poseban reaktor. Gornji dio ove reaktor bladi se vakuumiranjem vazduh. Donji dio reaktor pregrađen je gustim rešetom sa jakim otvorima da kroz njega počinu pomiješana masa. Ispod tilava rešeta nalazi se u obliku rjevnika otvor cijevi, koja se suruje prema donjem izlazu iz reaktor u normalna cijev od 5 do 10 cm promjera. Kroz ovu cijev udara se u reaktor ispod mase na 100 ugrižana para, koja se razvija u drugoj reaktor iz 85 postoine mase fosforne kiselog kalija razrijeđene u vodi. Ovim se povećava sadu-

žina u prvoj reaktor biljerna masa dok ne postane viskozna opina i, dok ne ostane 20—30% fosforne kiselog kalija. Para fosforne kiselog kalija koje imaju kroz masu, te se skupljaju u gornjem dijelu reaktor, razvija se i protiče kroz cijev napunjenu sa vodom gornjem dijelu i vraćaju se u reaktor u kojoj se nalazi masa fosforne kiselog kalija.

Fosforizirana biljerna masa izlazi se iz reaktor, ohladi se i zametle u drvo. Onda su na 100 dijela mase ove mase nalaze se 10 dijela:

5 dijela *Radix I Helianthi* (*Alani*) pulv. sublt.

5 dijela *Cetraria Islandica* pulv. sublt.

5 dijela *Dipterix* (*Tonagrat*) pulv. sublt.

2 dijela *Menyanthes triflorata* pulv. sublt.

25 dijela *Natrium chloratum* pulv. sublt.

25 dijela *Natrium bicarbonicum* pulv. sublt.

1 dio *Magnesium citrat* pulv. sublt.

10 dijela *Fructus Rosae* pulv. sublt.

5 dijela *Radix Calami arom.* pulv. sublt.

25 dijela *Dinatrium phosphat* pulv. sublt.

1 dio *Radix Aloe vulgaris* pulv. sublt.

14 dijela *Radix Hederae asiatic.* pulv. sublt.

Citava se masa dobro pomiješa i jakim pritiskom, te ekstrahirana propasira kroz jak emalirani kotao, tako da postane toplo,

